PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 15 am 14. Juli 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

K. Becker, Der Einfluß chemischer und chemisch-physikalischer Vorgänge an der Oberfläche hochschmelzender Metalle auf die glühelektrischen Eigenschaften. S. 489.

Originalmitteilungen:

E. Bergmann u. L. Engel, Über die Dipolmomente einiger anorganischer Verbindungen und über eine Methode zur Bestimmung von Atomabständen und Atomradien. S. 507.

E. G. Richardson u. E. Tyler, Synthetische Turbulenz. S. 509.

L. S. Ornstein, Temperatur im Lichtbogen. S. 517.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Der Einfluß chemischer und chemisch-physikalischer Vorgänge an der Oberfläche hochschmelzender Metalle auf die glühelektrischen Eigenschaften.

(Zur Deutung der die Thermoelektronenemission beeinflussenden Wirkung monoatomarer Schichten.)

Von Karl Becker.

Inhalt.

I. Allgemeines.
II. Der Einfluß von Gasen auf die Glühelektronenemission.
  1. Wasserstoff.
  2. Stickstoff.
  3. Sauerstoff.
  4. Argon.
III. Der Einfluß von Dämpfen auf die Glühelektronenemission.
  1. Elektronegative Elemente und Verbindungen.
    a) Wasserdampf.
    b) Phosphordampf.
    c) Joddampf.
  2. Elektropositive Elemente.
    a) Quecksilberdampf.
    b) Alkalimetalldämpfe.
    c) Erdalkalimetalldämpfe.
  3. Elektropositive Dämpfe in Gegenwart elektronegativer Gase.
  4. Zur Deutung der die Elektronenemission beeinflussenden Wirkung elektropositiver Elemente.
IV. Wirkung oxydischer Zusätze zu hochschmelzenden Metallen.
  1. Im Vakuum.
  2. In Gegenwart elektronegativer Gase.
V. Schlußbetrachtung und Einordnung der Phänomene nach chemischen Gesichtspunkten.

I. Allgemeines.

Bei der Betrachtung der Elektronenemission der reinen Metalle ergibt sich eine qualitative Abhängigkeit der Größe des Elektronenstroms bei einer bestimmten Temperatur von der Stellung des Metalls im periodischen System. Vergleicht man die gemessenen Absolutwerte einiger höher schmelzender Metalle bei Glühtemperaturen oberhalb von 1600° abs., dann ergibt sich nach den Messungen von C. Zwikker (67), daß die stärkste Elektronenemission das Thorium besitzt. Dann kommen die anderen beiden Metalle der 4. Gruppe des periodischen Systems Hafnium und Zirkon. Nach abnehmender Elektronenemission geordnet kommen darauf von der 5. Gruppe des periodischen Systems das von S. Dushman, H. N. Rowe, I. Ewald und C. A. Kidner (1) untersuchte Tantal. Weiterhin folgen in Richtung der kleiner werdenden Elektronenemission die Elemente der 6. Gruppe mit Molybdän und Wolfram, welche von den gleichen Autoren (1) untersucht worden sind. Von den beiden Metallen ist das Molybdän das stärker emittierende. Von der 7. Gruppe schließt sich das neuerdings von H. Alterthum (10) gemessene Rhenium an, dessen Elektronenemission $^1/_4$ bis $^1/_8$ von jener des Wolframs ist. Endlich folgen die Eisen- und Platinmetalle, welche eine noch kleinere Elektronenemission besitzen als das Rhenium (3). Die neuerdings von J. Ameiser (93) gemessenen Metalle der 1. Gruppe des periodischen Systems Silber und Kupfer liegen, soweit man bei diesen tief schmelzenden Metallen extrapolieren darf, zwischen dem Wolfram und dem Tantal. Dabei ist die Elektronenemission des Silbers höher, jene des Kupfers kleiner als jene des Molybdän.

Da es sich bei den hier erwähnten Metallen um Temperaturbereiche handelt, in welchen die Elektronenemission zum Teil nicht mehr oder noch nicht meßbar ist, muß man, um verglei-

chende Betrachtungen bei einer bestimmten Temperatur anstellen zu können, ihre Elektronenemissionskurve extrapolieren. Dies ist in Fig. 1 erfolgt, wo der aus den glühelektrischen Konstanten berechnete Logarithmus des Elektronenstroms in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur angegeben ist. Es ist ferner aus Fig. 1 ersichtlich, daß die Elektronenemissionskurven aller Metalle einem Punkt zustreben, der bei etwa $\log i = 7$ und $1000/T = 0{,}1$ liegt. Es liegt hier eine Analogie mit den von C. Zwikker (83) zusammengestellten Dampfdruckkurven einer

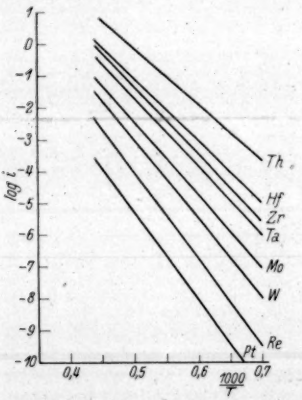

Fig. 1. Elektronenemission einiger Metalle der 4., 5., 6., 7. und 8. Gruppe des periodischen Systems.

Anzahl von Metallen vor. Trägt man den Logarithmus des Dampfdrucks in Abhängigkeit der reziproken absoluten Temperatur auf, dann zeigt sich auch hier, daß die Dampfdruckkurven aller Metalle einem Punkt zustreben, der gleichfalls bei etwa $\log p = 7$ und $1000/T = 0{,}1$ liegt. Dies bedeutet, daß bei etwa 10 000° abs. alle Metalle die gleiche Elektronenemission von 10^7 Amp./cm² und auch denselben Dampfdruck von 10^7 mm Hg haben[1]).

Nachdem nun kurz gezeigt wurde, daß die Thermoelektronenemission eines Metalls durch die Stellung im periodischen System bedingt ist, liegt die Frage nahe, in welcher Weise wird sich die Elektronenemission verändern, wenn eine chemische Beeinflussung der Oberfläche des betreffenden Metalls erfolgt. Denn die Stellung eines Elements im periodischen System ist ja letzten Endes durch seine chemischen Eigenschaften gegeben. Dabei soll aber nicht nur eine rein chemische Veränderung der Oberfläche des Metalls durch Reaktion mit einem zweiten Element in den Kreis der Betrachtung gezogen werden, welche zur Bildung einer definierten chemischen Verbindung führt, sondern es sollen alle Vorgänge erörtert werden, welche zu einer physikalisch oder chemisch merkbaren Veränderung der Oberfläche führen. Hierher gehören vor allen Dingen die chemisch-physikalischen Vorgänge der Adsorption.

Da sich eine Veränderung der Elektronenemission von einem Metall durch Vorgänge irgendwelcher Art am einfachsten durch die zahlenmäßige Angabe seiner glühelektrischen Konstanten wiedergeben läßt, soll hier kurz besprochen werden, welche Wandlung die Richardsonsche Gleichung in den letzten Jahren erfahren hat.

Die erste Formulierung dieser Fundamentalgleichung leitete Richardson (5) unter Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung und unter der Annahme ab, daß von einem glühenden Metall aus eine Verdampfung von Elektronen stattfindet. Es ergibt sich dann die Beziehung zwischen der Stromstärke i des Elektronenstroms und der absoluten Temperatur T

$$i = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}}.$$

Diese Emissionsgleichung wurde von Dushman (8) in der folgenden Form modifiziert:

$$i = A' T^2 e^{-\frac{b'}{T}}.$$

Dabei wurde von Dushman besonders darauf hingewiesen, daß die Größe A' eine universelle und vom Material unabhängige Konstante ist, welche sich im Idealfall zu 60,2 Amp. $cm^{-2} \cdot Grad^{-2}$ berechnet. Die Konstante b' ist proportional der Austrittsarbeit φ. Der theoretische Wert A' wurde bisher jedoch nur bei Wolfram und Tantal gefunden, wofür vollkommen reine Oberflächen die Voraussetzung waren. Alle anderen Metalle zeigen eine Abweichung der Konstante A' vom theoretischen Wert. Diese Abweichung wird immer größer, je unreiner die Metalloberfläche ist. Es wurde deshalb neuerdings von W. Schottky (95) und C. Zwikker (3) eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit angenommen. Dies würde sich in erster Linie im Zahlenwert der Konstante b' äußern. Für den Fall daß

$$b' = b_0 + \beta T$$

ist, geht die Emissionsgleichung in die Form

$$i = A' e^{-\beta} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b_0}{T}}$$

1) Auf diesen gleichen Gang in den beiden Erscheinungen machte mich Herr Dr. Ing. C. Agte aufmerksam. Vgl. dazu auch C. Agte und K. Moers (92).

über. Da aber einer experimentellen Messung nur das Glied $A \cdot e^{-\beta}$ zugänglich ist, wäre damit erklärlich, daß eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit eine Abweichung dieses Gliedes vom konstanten Wert 60,2 bedingt.

Inwiefern die Gegenwart von Fremdstoffen überhaupt einen Einfluß auf die Elektronenemission hat, wurde erstmalig von T. R. Wilson (9) an Platin festgestellt. Er fand, daß die Elektronenemission eines mit Wasserstoff gesättigten Platindrahtes größer ist als jene eines gut ausgeglühten Drahtes, und daß die Konstanten A und b der Richardsonschen Gleichung von der Wasserstoffbeladung des Platins abhängig sind. In Tab. I sind drei Messungen von Wilson angeführt, bei welcher die erste Beobachtung an einem Platindraht wiedergegeben ist, welcher 24 Stunden hindurch in kochender Salpetersäure anodisch polarisiert worden war, so daß angenommen werden konnte, daß sowohl der okkludierte Wasserstoff, als auch alkalische oder erdalkalische Verunreinigungen hätten entfernt sein müssen. Der zweite Draht war nur eine Stunde in dieser Weise behandelt worden und der dritte Draht schließlich in einer Wasserstoffatmosphäre von 133 mm Druck gesättigt.

Tabelle I.

	A	b	Austrittsarbeit φ in Volt
Draht Nr. 1	$6 \cdot 10^{25}$	$7{,}78 \cdot 10^4$	6,72
Draht Nr. 2	$6{,}9 \cdot 10^{24}$	$6{,}55 \cdot 10^4$	5,66
Draht Nr. 3	10^{18}	$1{,}8 \cdot 10^4$	1,55

Schon aus diesen ersten Beobachtungen ist ersichtlich, daß durch die Aufnahme von Wasserstoff an einem Platindraht die Austrittsarbeit φ verkleinert und der Elektronenstrom vergrößert wird. Durch Einsetzen der Werte A und b der Tab. I in die Richardsonsche Gleichung ergibt sich, daß durch die Vorbehandlung des Platins mit Wasserstoff bei einer bestimmten Temperatur der Elektronenstrom von Platin um das 1000fache gesteigert werden kann.

Den späteren quantitativen Untersuchungen über den Einfluß von Gasen und Dämpfen sowie von absichtlich den Metalldrähten beigefügten festen Zusätzen auf die glühelektrischen Eigenschaften durch die bahnbrechenden Arbeiten Langmuirs und seiner Mitarbeiter gelang es, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Es zeigte sich dabei, daß der Ausdruck $A \cdot e^{-\beta}$ innerhalb der Grenzen 10^{-3} und 10^{11} schwanken kann, je nach dem, mit was für einer fremden Atomart die Oberfläche eines Metalls bedeckt ist. Dabei können die Fremdatome in der Oberfläche eines hochschmelzenden Metalles sowohl aktivierend wie auch entaktivierend auf die glühelektrischen Eigenschaften wirken.

Eine unmittelbare Einwirkung von Gasen oder Dämpfen auf die Elektronenemission eines Metalls kann dadurch bedingt sein, daß sich chemische oder physikalisch-chemische Vorgänge an der Oberfläche des Metalls abspielen, wodurch Fremdatome in die Oberfläche des Metalls eintreten.

Die Bildung von Oberflächenschichten kann dabei in folgender Weise zustande kommen:

a) durch Adsorption des Gases oder Dampfes in der Oberfläche des Metalls,

b) durch chemische Reaktion zwischen dem Gas oder Dampf und dem Metall.

Außer durch die Einwirkung von Gasen oder Dämpfen auf einer Oberfläche können auch Oberflächenschichten durch Reaktion des elektronenemittierenden Metalls selbst mit einem ihm bei der Herstellung beigefügten Zusatzstoffe, z. B. einem hochschmelzenden Oxyd gebildet werden. Es findet dann im kondensierten System bei höheren Temperaturen eine Reaktion zwischen dem Metall und dem Oxyd unter Reduktion des Oxydes statt, wobei die aus dem Oxyd frei werdenden Bestandteile infolge ihres Diffusionsvermögens in die Oberfläche des Trägermetalls diffundieren und dort je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch verdampfen. Es wird sich dann an der Oberfläche des Metalls eine Schicht von Fremdatomen bilden, welche aus dem Inneren stets neu nachgeliefert wird.

Es soll nun in der folgenden Besprechung der vorhandenen Literatur an einer größeren Zahl von Einzelbeispielen gezeigt werden, wie weit solche Oberflächenschichten auf Metallen die glühelektrischen Eigenschaften der Trägermetalle zu beeinflußen vermögen. Dabei sollen die Erscheinungen nach chemischen Gesichtspunkten geordnet werden.

Die zahlenmäßigen Angaben der glühelektrischen Konstanten sind bei den folgenden zu besprechenden Beispielen fast stets auf die Konstanten A' und b' der modifizierten Dushmanschen Emissionsgleichung bezogen, während die Konstanten der bereits besprochenen Tab. I sich auf die alte Form der Richardsonschen Gleichung mit den Konstanten A und b beziehen. Da es sich in allen folgenden Fällen um Metalle mit Oberflächenschichten handelt, bei welchen, wie in der Einleitung kurz geschildert wird, eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit anzunehmen ist, ist in allen Fällen als Emissionskonstante der Ausdruck

$$\mathfrak{A} = A' e^{-\beta}$$

angegeben.

II. Der Einfluß von Gasen auf die Glühelektronenemission.

Bei den folgenden Betrachtungen handelt es sich um den Einfluß von Gasen von sehr geringem Partialdruck auf die Glühelektronenemission. Bei höheren Gasdrucken ist die reine Glühelektronenemission nicht ohne weiteres mehr einwandfrei zu bestimmen, da dabei eine Übereinanderlagerung der verschiedensten physikalischen Effekte auftritt, wenn die Anodenspannung die Ionisierungsspannung des Gases überschreitet. Daß man aber ohne Verwendung einer Hilfsspannung auch bei hohem Gasdruck eine strenge Proportionalität zwischen dem Elektronenstrom und der Temperatur erhalten kann, haben Messungen von M. Pirani und H. Schönborn (4) bei geeigneter Versuchsanordnung gezeigt.

1. Wasserstoff.

Wasserstoff hat auf Metalle anscheinend nur dann einen aktivierenden Einfluß, wenn die Metalle durch den Wasserstoff eine strukturelle Veränderung ihrer Oberflächenschicht erfahren. Ob es sich dabei um eine chemisch definierte Hydridbildung oder lediglich um eine Adsorption von Wasserstoff handelt, kann vorläufig dahingestellt bleiben. Schon bei den ersten Messungen der Thermoelektronenemission des Platins durch O. W. Richardson (5) und R. T. Wilson (9) deren Resultate in Tab. I wiedergegeben sind, war festgestellt worden, daß bei einer bestimmten Temperatur sowohl die Emission wie auch die Austrittsarbeit des Platins wesentlich von seiner Vorbehandlung in Wasserstoff und von seinem Entgasungszustand abhängt. Die gleiche Abhängigkeit vom Entgasungszustand wurde von R. Suhrmann (11) gefunden. Eine spätere Messung von L. A. Du Bridge (12) bestätigte gleichfalls diese Angaben. Nach seinen Versuchen nimmt die Austrittsarbeit von 4,7 Volt bei Beginn der Entgasung auf 6,35 Volt in gutem Hochvakuum zu, wobei sich die Konstante $\mathfrak{A}$ bei guter Entgasung zu 14 000 Amp. cm^{-2} $Grad^{-2}$ berechnet. Die gleiche Beobachtung über Erhöhung der Elektronenemission bei der Diffusion von Wasserstoff durch Platin wurde von L. T. Jones und V. Duran (6) gemacht.

In gleichem Sinne wie die Änderung der Thermoelektronenemission von Platinoberflächen durch eine Beladung mit Wasserstoff verläuft die Photoelektronenemission. Während bei vollkommen entgastem Platin die langwellige Grenze der erregenden Strahlung 270 $\mu\mu$ beträgt, steigt sie bei mit Wasserstoff beladenem Platin auf 320 $\mu\mu$, wie R. Suhrmann (13) an Platinfolien feststellte, die mit positiven Wasserstoffionen beladen waren. Da nach der Einsteinschen Beziehung für den lichtelektrischen Effekt an Metalloberflächen die Austrittsarbeit $\varphi = h \cdot \frac{c}{e} \cdot \frac{1}{\lambda}$ ist, wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, e das elektrische Elementarquantum, λ die Grenzwellenlänge bedeutet, ist aus dieser Messung die Abnahme der photoelektrischen Austrittsarbeit bei einer Wasserstoffbeladung des Platins zu berechnen. Da auch die elektrische Leitfähigkeit des wasserstoffbeladenen Platins eine Funktion der Wasserstoffbeladung ist (14), liegt der Schluß nahe, daß diese Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch die Wasserstoffaufnahme des Platins letzten Endes durch eine weitgehende deformierende Wirkung auf den Atom- oder Gitterbau des Platins zu erklären ist (81). Nach K. Herrmann (15) sind diese Erscheinungen Funktionen der im Platin enthaltenen freien Elektronen, deren Anzahl mit abnehmendem Gasgehalt geringer wird. Dagegen nimmt R. Suhrmann (13) auf Grund seiner Versuche über das Verhalten von Platinfolien, die einem Bombardement von Wasserstoffionen ausgesetzt sind, an, daß die Änderung der thermo- und photoelektrischen Eigenschaften von wasserstoffbeladenem Platin durch eine Beladung der Metalloberfläche mit positiven Wasserstoffionen bedingt ist. Für diese Erklärung würde der Umstand sprechen, daß ein Elektronenbombardement solcher mit Wasserstoffionen beladenen Platinfolien die lichtelektrische Empfindlichkeit verringert. Für diese Anschauung sprechen auch die Beobachtungen von G. B. Kistiakowsky (16) welcher fand, daß das Ionisierungspotential des Wasserstoffs 13 Volt beträgt, der durch Elektronenbombardement von mit Wasserstoff beladenem Platin frei gemacht wurde. Da das Ionisierungspotential des atomaren Wasserstoffs 13,5, des molekularen Wasserstoffs aber 16 Volt beträgt, kann der Wasserstoff im Platin nicht molekular gelöst sein. Auch eine Beladung von Palladium mit Wasserstoff ändert in gleicher Weise die glühelektrischen und photoelektrischen Eigenschaften. L. A. Du Bridge (7) zeigte, daß Spuren von Wasserstoff bei vollkommen entgastem Palladium sowohl die photoelektrische wie auch die glühelektrische Austrittsarbeit stark herabsetzten.

Daß die Beladung des Platins mit Wasserstoff keine einfache Adsorption neutraler Wasserstoffmoleküle zu sein scheint, läßt sich aus der Löslichkeit von Wasserstoff in Platin folgern, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Nach A. Sieverts und E. Jurisch (17) lösen 100 g Platin bei verschiedenen Temperaturpunkten folgende Mengen Wasserstoff:

Tabelle II.

Temp. °C	mg Wasserstoff
409	0,006
827	0,009
1033	0,021
1136	0,036
1239	0,005
1342	0,084

Selbst das geschmolzene Platin zeigt noch eine erhebliche Löslichkeit für Wasserstoff (18).

Während E. Bose (19) und M. Bodenstein (20) annehmen, daß bei der Adsorption des Wasserstoffs an Platin das Wasserstoffmolekül sich aufspaltet, und der Wasserstoff atomar in Lösung geht, ergänzen K. Bennewitz und P. Günther (21) diese Schlußfolgerung durch die Annahme, daß der in Platin gelöste atomare Wasserstoff vollständig in freie positive Kerne und Elektronen zerfallen sei. Diese Folgerung zieht auch A. Coehn (86) auf Grund seiner Messungen über die Diffusion von Wasserstoff in Palladium unter einem Potentialgefälle. Er nimmt an, daß beim Stromdurchgang durch mit Wasserstoff beladenem Palladium eine Elektrolyse in dem Sinne stattfindet, daß die Elektronen zur Anode und die Protonen zur Kathode wandern. Mit dieser, aus dem physikalisch-chemischen Vorgang der Wasserstoffadsorption und Durchlässigkeit an Platin gefolgerten Hypothese, sind wir zu der gleichen Ansicht über den Zustand des Wasserstoffs im wasserstoffbeladenem Platin gekommen, wie mit Hilfe der aus dem photo- und thermoelektrischen Verhalten von wasserstoffbeladenen Platinfolien entwickelten Anschauungen. Neuerdings beobachteten E. Müller und K. Schwabe (90), daß Platin und Palladium neben der Atomadsorption auch noch eine Molekularadsorption des Wasserstoffs zeigen.

Ein anderes hochschmelzendes Metall, das gleichfalls unter Adsorption von Wasserstoff eine weitgehende Änderung seiner elektrischen Eigenschaften zeigt, ist das Tantal. Ebenso wie Platin zeigt auch dieses eine weitgehende Aufnahme von Wasserstoff, welche bei Zimmertemperatur nach M. Pirani (22) das 740 fache seines Volumens beträgt, von welchem etwa die 550 fache Menge seines Volumens an Wasserstoff chemisch gebunden ist. Dabei wird auch seine elektrische Leitfähigkeit stark erniedrigt. Erst durch längeres Schmelzen des Metalls lassen sich die letzten Reste von Wasserstoff entfernen. Im Gegensatz zur Löslichkeit des Wasserstoffs in Platin nimmt jedoch die Löslichkeit des Wasserstoffs in Tantal mit steigender Temperatur ab, wie Tab. III nach Messungen von A. Sieverts und W. Bergner (23) zeigen soll. Von 100 g Tantal werden folgende Mengen Wasserstoff gelöst:

Tabelle III.

Temp. °C	mg Wasserstoff
17	417
730	33,4
830	20,3
930	14,9
1030	11,9
1130	9,58
1230	8,17
1330	6,66

Diese Fähigkeit, Wasserstoff zu lösen, geht beim wasserstoffbeladenen Tantal gleichfalls mit einer Erhöhung der Elektronenemission parallel.

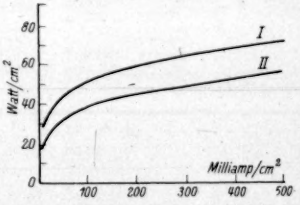

Fig. 2. Elektronenemission von reinem Tantal (Kurve I) und wasserstoffbeladenem Tantal (Kurve II) in Abhängigkeit von der Heizleistung (nach H. Simon).

So zeigt nach H. Simon (24) ein ausgeglühter Tantaldraht den in Fig. 2 wiedergegebenen Emissionsverlauf mit steigender Temperatur, während ein in einer Wasserstoffatmosphäre von 10^{-5} mm gesättigter Tantaldraht die gleichfalls in Fig. 2 ersichtliche höhere Emission aufweist. Allerdings nimmt auch die Emission eines nicht mit Wasserstoff gesättigten Tantaldrahtes nach längerem Glühen im Hochvakuum zu und erreicht nach 1250 Stunden Brenndauer den in Fig. 2 für wasserstoffbeladenes Tantal angegebenen Wert.

Ein Metall, dessen Thermoelektronenemission besonders gut untersucht ist und das nur eine kleine Löslichkeit für Wasserstoff besitzt, ist Wolfram. Nach A. Sieverts und W. Bergner (23), löst es bis 1500° C nur in sehr geringem Maß Wasserstoff. In den sehr gut gereinigten und in der Glühlampenindustrie verwendeten Wolframdrähten ist dagegen nach C. Agte, H. Becker-Rose und G. Heyne (25) kein Wasserstoff vorhanden. Im Einklang mit dieser geringen Löslichkeit wurde auch bei den ersten Versuchen von J. Langmuir (26) in älteren Messungen keine die Elektronenemission erhöhende Wirkung des Wasserstoffs auf Wolfram festgestellt.

Im Gegensatz dazu gibt allerdings die Telefunkengesellschaft (27) an, daß durch eine Vorbehandlung von Wolframkathoden in Wasserstoff bei einer bestimmten nicht näher angegebenen Temperatur der Emissionsstrom 300 mal so groß wird wie bei einem nicht mit Wasserstoff behandelten Wolframdraht. Der gleiche Einfluß des Wasserstoffs auf die Elektronenemission des Wolframs wurde von H. Simon (28) und von I. F. Congdon (75) beobachtet. Doch ist die Wirkung des Wasserstoffs auf Wolfram auf jeden Fall wesentlich geringer als auf Platin.

Fassen wir das Ergebnis der Messungen der Elektronenemission an wasserstoffbeladenem Platin, Tantal und Wolfram zusammen, so können wir aussagen, daß eine starke Beeinflussung wohl dann eintritt, wenn die Metalle eine merkliche Löslichkeit für Wasserstoff besitzen.

Dabei scheint es ohne Belang zu sein, ob die Löslichkeit von Wasserstoff eine Auflockerung des ganzen Kristallgitters bedingt, wie man sie z. B. beim Platin in Analogie zum Palladium (76) annehmen kann, oder ob es sich um eine reine Oberflächenadsorption handelt, wie es beim Wolfram der Fall zu sein scheint. Beim Tantal selbst dürfte es sich sowohl um eine Auflockerung des Kristallgitters wie auch um eine definierte Hydridbildung handeln. Es wurde neuerdings von G. Hägg (87) röntgenographisch nachgewiesen, daß Tantal Wasserstoff bis zu etwa 12 Atomprozent zu lösen vermag, wobei sich das Kristallgitter um 2 Proz. seiner Gitterkonstanten auflockert. Bei einer höheren Wasserstoffkonzentration sind zwei Hydride Ta_2H und TaH beständig, welche beide einen kleinen Löslichkeitsbereich sowohl für Tantal als auch für Wasserstoff besitzen. Die Abnahme der Löslichkeit des Wasserstoffs mit steigender Temperatur bei Tantal spricht jedenfalls dafür, daß der Wasserstoff in einer anderen Weise gebunden ist als beim Platin. Daß es sich beim Wolfram um die Bildung reiner Oberflächenschichten und nicht um eine durch das ganze Metall hindurchgehende chemische Bindung oder Adsorption handelt, dafür spricht neben der nur außerordentlich geringen Löslichkeit des Wasserstoffs in Wolframmetall auch der Umstand, daß Fremdgase, wie Argon oder Quecksilber die Elektronenemission erhöhende Wirkung einer Wasserstoffbeladung bei Wolfram wieder zu beseitigen vermögen (29). Die verschiedenartige Beeinflussung des Platins und Tantals einerseits und des Wolframs andererseits durch Wasserstoff ist auch daran erkennbar, daß die elektrische Leitfähigkeit von Platin und Tantal durch Beladung mit Wasserstoff sehr stark, jene des Wolframs dagegen nicht verändert wird.

Der Wasserstoff scheint sich bei den Metallen, die kein Lösungsvermögen für ihn besitzen und auf denen er nur eine oberflächliche Adsorptionsschicht zu bilden vermag, wie ein elektropositives Element zu verhalten. Denn er übt wie die später zu besprechenden stark elektropositiven Alkalimetalldämpfe eine aktivierende und nicht eine entaktivierende Wirkung wie die in den folgenden Kapiteln besprochenen elektronegativen Gase auf die Elektronenemission des Trägermetalls aus. (Vgl. Kapitel V.)

2. Stickstoff.

Im Gegensatz zu der die Elektronenemission erhöhenden Wirkung des Wasserstoffs bewirkt Stickstoff, wie auch die meisten anderen der zu besprechenden Gase eine Erniedrigung der Elektronenemission. Bei Wolfram ist die Elektronenemission in Stickstoff von J. Langmuir (26) eingehend untersucht. Bei einer Temperatur von 2100° abs. wird nach Messungen Langmuirs der Emissionsstrom proportional dem Stickstoffdruck erniedrigt.

Tabelle IV.

i Amp./cm²	mm Hg Stickstoff
$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	0
$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
$0{,}45 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
$0{,}40 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

In aktivem Stickstoff wird gleichfalls die Elektronenemission des Wolframs herabgesetzt, wie Messungen von C. Kenty und L. A. Turner (30) zeigen. Da Spuren von Sauerstoff und Wasserstoff diesen Effekt rückgängig machen, wird dieser auf die Bildung einer monoatomaren Oberflächenschicht zurückgeführt.

Tantal erfährt durch eine Beladung mit Stickstoff bei höherer Temperatur infolge der Bildung von Tantalnitrid eine Verringerung der Elektronenemission auf etwa $^1/_4$ seines ursprünglichen Wertes, wie noch unveröffentlichte Messungen des Verfassers ergeben hatten. Es wird beim Übergang von Tantal in Tantalnitrid die Emission also etwa ebenso erniedrigt wie beim Übergang von Tantal in Tantalkarbid, wie von H. Alterthum gemeinsam mit K. Becker und H. Ewest (74) festgestellt wurde. Da auch Wolfram nach J. Langmuir (31) durch ein Bombardement von Stickstoffionen unter Nitridbildung angegriffen wird, ist die Abnahme der Emission von Wolfram in einer Stickstoffatmosphäre durch Bildung einer chemischen Verbindung erklärlich.

Metalle, welche ein starkes Adsorptionsvermögen für alle Gase, also auch für Luft besitzen, werden sich schon beim Liegen bei Zimmertemperatur mit einer Gashaut überziehen. Typische

Vertreter solcher Metalle sind das Tantal, Zirkon und Hafnium (84). Beim Entgasen bei höherer Temperatur lassen sich die Gasschichten von der Oberfläche quantitativ entfernen. Eine Nitridbildung findet infolge der außerordentlich geringen Konzentration des Stickstoffs noch nicht statt. Dieses Entgasen wird sich auch dann in einer Änderung der glühelektrischen Eigenschaften bemerkbar machen, wenn die Gasschicht infolge nicht genügend hoher Konzentration oder Temperatur nicht die Möglichkeit hatte, an der Oberfläche des Metalles eine chemische Verbindung zu bilden (85). Diese Entfernung der geringen adsorbierten Mengen von Sauerstoff und Stickstoff an der Oberfläche der genannten Metalle macht sich in einer Verkleinerung der glühelektrischen Konstanten und der Austrittsarbeit bemerkbar. In Tab. V ist nach R. Suhrmann (53) die Änderung der Richardsonschen Konstanten A und b, sowie der Austrittsarbeit φ beim Tantal mit dem Entgasungszustand angeführt.

Tabelle V.

Schlecht entgast	Gut entgast
$A = 7{,}47 \cdot 10^{23}$	$A = 2{,}27 \cdot 10^{22}$
$b = 3{,}78 \cdot 10^{4}$	$b = 3{,}43 \cdot 10^{4}$
$\varphi = 3{,}26$	$\varphi = 2{,}96$

Auch beim Zirkon und Hafnium macht sich bei längerer Brenndauer solcher Metalldrähte eine Erhöhung der Emission nach C. Zwikker (33) bemerkbar. In Tab. VI sind die von ihm gemessenen Werte von $\mathfrak{A}$ und b für beide Metalle bei den einzelnen Entgasungszuständen angeführt.

Tabelle VI.

Zirkon		Hafnium	
$\mathfrak{A}$	b	$\mathfrak{A}$	b
37200	60600	55000	59500
9500	58000	6600	56900
3000	52300	1000	50300
330	47900	70	43900
		14,5	41000

Die kleinsten Werte von $\mathfrak{A}$ und b stellen den vollkommenen Entgasungszustand der beiden Metalle dar. Ein weiteres Ausglühen oder Altern bedingt keine weitere Änderung der glühelektrischen Konstanten.

Da nach O. W. Richardson (34) zwischen A und b die Beziehung $b = (\ln A) \cdot c + d$ besteht, wobei c und d Konstanten sind, gehört zu einem jeden A bei irgend einem Zustand des Metalls auch ein bestimmtes b (vgl. Tab. VI).

Gegenüber der Elektronenemission von wasserstoffbeladenen Metallen haben wir den schon bereits erwähnten Unterschied bei der Elektronenemission von stickstoffbeladenen Metallen, daß eine Beladung der Oberfläche mit Stickstoff die Elektronenemission herabsetzt. Dies dürfte durch die verschiedene Art der Reaktionsfähigkeit dieser beiden Gase zu den betreffenden Metallen bedingt sein. Während Wasserstoff, wie wir des Näheren ausgeführt haben, keine definierte chemische Verbindung mit den Metallen bildet, sondern nur in das Kristallgitter unter Auflockerung desselben eindringt, wobei das Wasserstoffmolekül zerlegt wird, vollzieht sich die Reaktion zwischen Stickstoff und den hier erwähnten Metallen derart, daß sich wohl definierte Verbindungen bilden. Bei der Reaktion zwischen Tantal und Stickstoff bildet sich das Tantalnitrid TaN, wie von E. Friederich und L. Sittig (35) und später von C. Agte und K. Moers (92) gezeigt wurde. Mit Wolfram reagiert das neutrale Stickstoffmolekül nach J. Langmuir (36) zwar nur in der Gasphase, doch können auch unter geeigneten Umständen positive Stickstoffionen durch Aufprallen auf die feste Metalloberfläche eine Bildung des Wolframnitrids WN_2 hervorrufen. In diesen beiden Fällen, wo es durch die Reaktion des Gases mit dem Metall zur Bildung von definierten chemischen Verbindungen kommt, zeigt sich, daß die Elektronenemission der Verbindung stets kleiner ist als bei dem reinen Metall.

Beim Entgasen von Tantal, Zirkon und Hafnium wird die Elektronenemission erhöht. Es scheint sich hier bei der Entgasung lediglich um die Entfernung oberflächlich adsorbierter Spuren von Stickstoff oder Sauerstoff zu handeln, welche diese Metalle beim Lagern an Luft aufzunehmen vermögen. Diese beiden Gase setzen als typische elektronegative Elemente die Elektronenemission des Trägermetalls herab. (Vgl. Kapitel V.)

3. Sauerstoff.

Der Einfluß von Sauerstoff auf die Elektronenemission einer Wolframoberfläche wurde gleichfalls zuerst von Langmuir (26) untersucht. Es zeigte sich, daß schon ein Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff bei 2190° abs. die Elektronenemission von $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. auf $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Amp. herabsetzte, und daß es erst eines längeren Ausglühens des Drahtes bedurfte, um die Elektronenemission wieder ansteigen zu lassen, ohne jedoch den ursprünglichen Wert zu erreichen. Später wurde von K. H. Kingdon (37) eine genaue Bestimmung der glühelektrischen Konstanten von oxydierten Wolframdrähten vorgenommen. Dabei ergab sich die Konstante $\mathfrak{A}$ zu $5 \cdot 10^{11}$ Amp. cm^{-2}. · Grad^{-2} und die Konstante b_0 zu 107 000. Die Austrittsarbeit berechnet sich daraus $\varphi = 9{,}2$ Volt. Das untersuchte Druckintervall betrug bei den

Messungen Kingdons 0,2 bis 0,001 mm Sauerstoff. Von J. Langmuir (38) ist berechnet worden, daß bei 2000° abs. 5 Proz. aller auf die Wolframoberfläche auftretenden Sauerstoffmoleküle mit diesem in Reaktion treten.

Da der angegebene Wert $\mathfrak{A} = A\, e^{-\beta}$ die Zahl 60,2 wesentlich überschreitet, müßte die Austrittsarbeit eine sehr große Temperaturabhängigkeit besitzen, die sich nach Kingdon durch die Abhängigkeit der Polarisation der oxydischen Oberflächenschicht von der Temperatur erklären läßt. Auch die zahlenmäßige Vergrößerung der Austrittsarbeit erklärt sich nach Langmuir durch diese Oberflächenschicht, da der elektrisch negative Sauerstoff auf der Wolframoberfläche eine elektrische Doppelschicht mit der negativen Ladung nach außen bildet, wodurch sich die Elektronenaustrittsarbeit vergrößern muß. Da die Austrittsarbeit von dem Sauerstoffdruck unabhängig ist, scheint in dem untersuchten Druckintervall schon die ganze Metalloberfläche mit Fremdatomen besetzt zu sein. Nach der Langmuirschen Berechnung (40) bedeckt die adsorbierte Sauerstoffschicht die Wolframoberfläche monomolekular. Bei 1000° C ist die mittlere Verweilzeit eines Sauerstoffmoleküls mehrere tausend Jahre. Bei 1500° bis 2000° ist die Lebensdauer dieser Schicht drei bis vier Jahre. Sie kann auch bei 2000° noch kein Wolframoxyd bilden. Erst wenn der Sauerstoffpartialdruck größer wird und sich mehr Sauerstoffmoleküle auf der Wolframoberfläche kondensieren, wird bei den angegebenen Temperaturen das Wolfram chemisch unter Oxydbildung angegriffen.

Über die Konstitution dieser Oberflächenschicht in sauerstoffbeladenen Wolframdrähten haben neuerdings Messungen von W. Boas und E. Rupp (39) Auskunft gegeben, welche sauerstoffbeladenes Wolfram nach der Elektronenbeugungsmethode untersuchten. Es wurde dabei festgestellt, daß tatsächlich eine Veränderung der Wolframoberfläche in dem Sinn erfolgt, daß die Wolframoberfläche mit einem neuen Gitter bedeckt ist, das aber kein Oxydgitter ist. Bei höherer Temperatur verschwindet dieses Gitter allmählich, was im Einklang mit den Messungen Langmuirs steht, welcher fand, daß bei höherer Temperatur die die Elektronenemission erniedrigende Schicht verschwindet (40).

4. Argon.

Indifferente Gase wie Argon üben auf die Elektronenemission reiner Metalloberflächen nach J. Langmuir (26) und I. F. Congdon (75) keinen Einfluß aus. Sind Oberflächenschichten vorhanden, dann kann Argon durch Zerstörung der Oberflächenschicht mittels Ionenbombardement die Emission beeinflussen, wie Langmuir gleichfalls in seinen Messungen gezeigt hat.

III. Der Einfluß von Dämpfen auf die Glühelektronenemission.

1. Elektronegative Elemente und Verbindungen.

a) Wasserdampf.

Einen ähnlichen, wenn auch etwas kleineren Einfluß als Sauerstoff übt Wasserdampf auf die Elektronenemission des Wolframs aus. Nach Langmuir (26) wird bei etwa 2000° abs. die Elektronenemission des Wolframs durch die Gegenwart von Wasserdampf auf etwa 7 Proz. des ursprünglichen Wertes erniedrigt. Der Grund hierfür dürfte der gleiche sein wie bei der Erniedrigung der Elektronenemission des Wolframs durch Sauerstoff.

b) Phosphordampf.

Phosphordampf erniedrigt die Elektronenemission des Wolframs unter Erhöhung der Konstante $\mathfrak{A}$, wie eine kurze Angabe von S. Dushman und W. Ewald (41) zeigt.

c) Joddampf.

Nach Dushman und Ewald (41) soll Joddampf die gleiche Wirkung auf die Elektronenemission des Wolframs ausüben wie Phosphordampf. Im Gegensatz dazu stehen allerdings Messungen von S. Kanlandyk (42) über die Elektronenemission von Wolfram und Platin in Joddämpfen. Die Elektronenemission von Wolfram in Joddampf von 0,03 bis 0,18 mm ist höher als die Elektronenemission von reinem Wolfram im Vakuum, und zwar ist die Zunahme bei 1040° C größer als bei 1660° C, so daß offenbar bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum der emissionerhöhenden Wirkung des Joddampfs vorhanden ist. Bei Platin (43) wird die Elektronenemission durch Joddampf gleichfalls erhöht, was Kanlandyk auf die Bildung einer Oberflächenschicht von Platinjodür zurückführt. Bei thorierten Wolframdrähten wird die Emission durch Joddämpfe erniedrigt, auf oxydiertes Wolfram hat Joddampf dagegen keinen Einfluß. Wie weit hier verwickelte chemische Reaktionen an der Oberfläche eine Rolle spielen, kann derzeit nicht entschieden werden.

2. Elektropositive Elemente.

a) Quecksilberdampf.

Von Quecksilberdampf wird wie bei den Edelgasen nach Messungen J. Langmuirs (26) die Elektronenemission des reinen Wolframs nicht beeinflußt. Durch Ionenbombardement kann dagegen der Quecksilberdampf Oberflächenschichten zerstören und dadurch die elektronenemissionbeeinflussende Wirkung von Verunreinigungen der Oberfläche von Metallen vernichten.

b) Alkalimetalldämpfe.

Von einer grundsätzlich anderen Art als die Beeinflussung der Elektronenemission durch elektronegative Gase oder Dämpfe ist die Wirkung von stark elektropositiven Elementen, wie z. B. der Alkalidämpfe. Über die Wirkung derselben

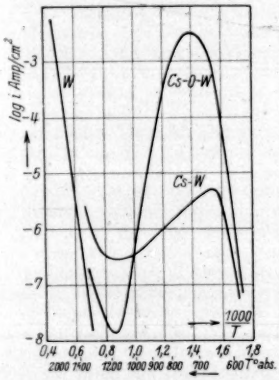

Fig. 3. Elektronenemission von reinem Wolfram und sauerstoffbeladenem Wolfram in ungesättigten Cäsiumdampf. Die linke Kurve stellt zum Vergleich die Elektronenemission des reinen Wolframs im Vakuum dar. (Nach I. A. Becker.)

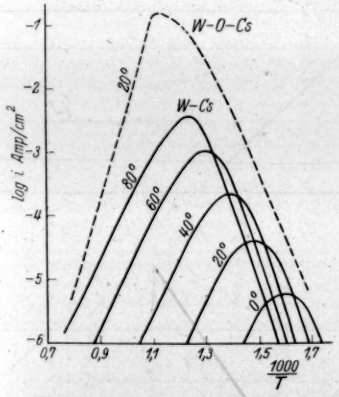

Fig. 4. Elektronenemission von reinem Wolfram und sauerstoffbeladenem Wolfram in gesättigtem Cäsiumdampf. (Nach J. Langmuir und K. F. Kingdon.)

ist in den letzten Jahren eine große Anzahl von Arbeiten erschienen. Die ersten Versuche von J. Langmuir und K. H. Kingdon (44) darüber hatten ergeben, daß die Elektronenemission des reinen Wolframs in gesättigtem Cäsiumdampf zwischen 900° und 1100° abs. unter Ausbildung eines Maximums stark erhöht wird, daß aber mit weiter steigender Temperatur die Elektronenemission wieder abnimmt und schließlich auf die für reines Wolfram charakteristischen Werte sinkt. Der Verlauf der Emissionskurve in gesättigtem Cäsiumdampf nach Messungen von J. Langmuir und K. H. Kingdon (47) und in ungesättigtem Cäsiumdampf nach Messungen von I. A. Becker (48) ist im Vergleich zu dem noch später zu besprechenden Messungen an oxydierten Wolfram in Cäsiumdampf in Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Das Maximum der Emission in ungesättigtem Dampf bei etwa 650° abs. ist aus diesen Messungen deutlich sichtbar, ebenso die Abnahme der Elektronenemission mit weiter steigender Temperatur. Nach weiteren Messungen von J. Langmuir und K. H. Kingdon (47) in gesättigtem Cäsiumdampf von verschiedenem Partialdruck verschiebt sich dieses Maximum mit steigendem Cäsiumdruck nach immer höheren Temperaturen und zwar von etwa 625° abs. bei einem 0° C entsprechenden Cäsiumdampfdruck bis 800° abs. bei einem 80° C entsprechenden Cäsiumdampfdruck des Versuchsrohres.

Das gleiche Ansteigen des Maximums der Elektronenemission mit dem Dampfdruck des Alkalimetalles fand Th. J. Kilian (45) bei der Messung der Elektronenemission von Wolfram

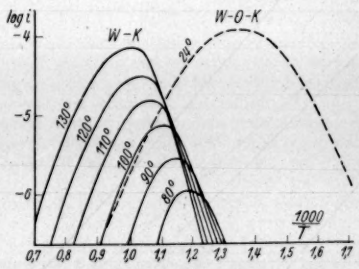

Fig. 5. Elektronenemission von reinem Wolfram und sauerstoffbeladenem Wolfram in Kaliumdampf. (Nach Th. J. Kilian.)

Die Zahlen auf den einzelnen Kurven geben die dem Cäsiumdampf, beziehungsweise Kaliumdampf entsprechenden Temperaturen in Celsiusgraden an.

in Kalium- und Rubidiumdampf. Die Messungen in Kaliumdampf sind in Fig. 5 wiedergegeben. Die in Rubidiumdampf bestimmten Maxima liegen zwischen jenen in Cäsiumdampf (Fig. 4) und Kaliumdampf (Fig. 5). Die Lage der Maxima bei etwa gleichem Dampfdruck dieser drei Alkalimetalle und der Emissionsstrom bei den Maxima

ist in Tab. VII wiedergegeben. Dabei wurde aus den von J. Langmuir und K. H. Kingdon (47) und von I. A. Becker (48) angegebenen Dampfdruckkurven für Cäsium, Rubidium und Kalium die Temperatur berechnet, bei der die drei Metalle annähernd gleichen Dampfdruck haben. Ein Dampfdruck des Kaliums bei 100° C entspricht einem Dampfdruck des Rubidiums bei 85° C und des Cäsiums bei 80° C. Für diese Temperaturen sind die in Tab. VII angegebenen Werte den Kurven von J. Langmuir und K. H. Kingdon und I. A. Becker entnommen. Außerdem ist in Tab. VII das Ionisierungspotential der Alkalimetalle angegeben (77). Die sich aus der Tabelle ergebende Folgerung soll erst später im Zusammenhang mit anderen Messungen besprochen werden.

Tabelle VII.

Alkalimetalle	K (100°C)	Rb (85°C)	Cs (80°C)
Maxima der Elektronenemission T abs.	890	890	800
Emissionsstrom im Maximum Amp./cm²	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ionisierungspotential Volt	4,13	4,16	3,96

Aus den Messungen von J. Langmuir und K. H. Kingdon (47) berechnet I. A. Becker (48) die Austrittsarbeit des Wolframs in gesättigtem Cäsiumdampf zu 1,36 Volt, während sie für reines Wolfram 4,53 Volt beträgt. Diese Erniedrigung der Austrittsarbeit erklärt sich nach Langmuir (49) dadurch, daß die Valenzelektronen der an der Oberfläche des Wolframs adsorbierten Alkalimetallatome — in diesem Fall der Cäsiumatome — von dem Wolfram angezogen werden, sobald die Dampfmoleküle in die Wirkungssphäre des Wolframs kommen. Es bildet sich somit auf der Wolframoberfläche eine elektrische Doppelschicht aus, deren positive Seite nach außen gekehrt ist. Die Austrittsarbeit muß damit erniedrigt werden. Sie erreicht den kleinsten Wert, wenn die Doppelschicht monoatomar ist. In diesem Punkt muß auch das Maximum der Emission erreicht werden. Kommen aus der Dampfphase neue Cäsiumatome hinzu, und wird die Doppelschicht dicker als ein Atomdurchmesser, dann sind die neu hinzukommenden Atome nicht mehr elektrisch orientiert und die Austrittsarbeit muß, im Einklang mit den Messungen von Langmuir, Kingdon, Becker und Kilian, wieder größer werden. Nach I. A. Becker (48) ist die günstigste Emission in Cäsiumdampf erreicht, wenn die Besetzung der Wolframoberfläche pro qcm $3{,}7 \cdot 10^{14}$ Atome beträgt. Aus dem Atomdurchmesser des Cäsiums würde sich die entsprechende Zahl bei monoatomarer Besetzung zu $3{,}9 \cdot 10^{14}$ pro qcm berechnen. Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen ist hinreichend gut, um neben den von I. A. Becker gleichfalls angegebenen zeitlich verlaufenden Aktivierungskurven für die Annahme einer monoatomaren Schicht zu sprechen.

Während bei den im vorangehenden besprochenen Versuchen über den Einfluß von Alkalimetalldämpfen auf die Elektronenemission eines hochschmelzendes Metalls in erster Linie die Abhängigkeit der Elektronenemission des Wolframs von der Art des Alkalimetalldampfes betrachtet wurde, soll nun an einigen weiteren Beobachtungen gezeigt werden, wie weit bei einem bestimmten Alkalimetalldampf die Art des Trägermetalls von Einfluß ist. Hierüber liegen Messungen von E. Meyer (46) über den Verlauf der Elektronenemission von Wolfram-, Molybdän- und Tantaldrähten in Kaliumdampf vor. Sie ergaben in experimenteller Hinsicht im wesentlichen dasselbe Resultat. Mit steigender Temperatur nimmt auch hier bei allen drei Trägermetallen die Elektronenemission in Kaliumdampf bis zu einem Maximum zu, um dann mit weiter ansteigender Temperatur wieder abzunehmen, bis schließlich annähernd der Wert der Emission der reinen Metalle erreicht wird. Dieses Maximum liegt bei Wolfram bei 945° C, bei Molybdän bei 855° C und bei Tantal bei etwa 700° C. Dagegen wird im Gegensatz zu den früher erwähnten Beobachtungen die Lage des Maximums bei allen drei Trägermetallen unabhängig von dem Dampfdruck des Kaliums gefunden. In Fig. 6, 7 und 8

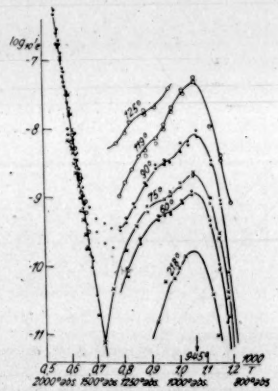

Fig. 6. Elektronenemission von Wolfram in Kaliumdampf. (Nach E. Meyer.) (Emittierende Fläche: $5 \cdot 10^{-2}$ cm².)

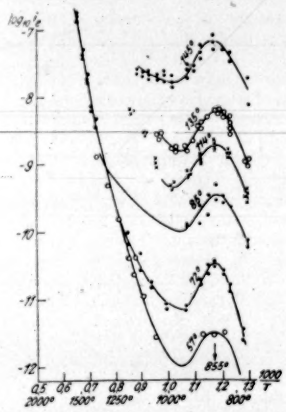

Fig. 7. Elektronenemission von Molybdän in Kaliumdampf. (Nach E. Meyer.) (Emittierende Fläche: $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ cm².)

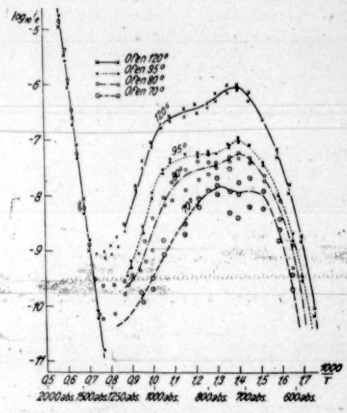

Fig. 8. Elektronenemission von Tantal in Kaliumdampf. (Nach E. Meyer.) (Emittierende Fläche: $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm².)

Die Zahlen der einzelnen Kurven geben die dem Kaliumdampf entsprechenden Temperaturen in Celsiusgraden an.

sind die Maxima bei verschiedenen Dampfdrucken des Kaliums, die durch die in den einzelnen Kurven angegebenen Temperaturen gekennzeichnet sind, wiedergegeben. Die linken steilen Kurven in jeder der Abbildungen stellen die Emission des reinen Wolframs, Molybdäns und Tantals dar, in welche die Emission der alkalibedeckten Metalle allmählich übergeht.

Eine Berechnung der Bedeckung der Metalloberflächen bei dem Emissionsoptimum führt zu dem Wert $1{,}6 \cdot 10^{15}$ Kaliumatome pro qcm, während der theoretische Wert für eine monoatomare Schicht $0{,}5 \cdot 10^{16}$ Atome pro qcm ist. Danach wäre aus den Messungen von E. Meyer im Gegensatz zu den früheren Messungen auf eine etwa dreifachatomare Schicht von Kaliumatomen bei dem Emissionsoptimum zu schließen. Für diese Unstimmigkeit besteht vor der Hand keine Erklärung. Sie braucht uns aber bei den folgenden Betrachtungen nicht zu stören.

Im Tab. VIII sind nach den Messungen von E. Meyer (46) die Maxima der Elektronenemission bei einem einer Temperatur von 100° C entsprechendem Kaliumdampfdruck, sowie die relativen Werte des Emissionsstroms bei den Maxima angegeben. Ein Vergleich mit Tab. VII, wo der Einfluß der einzelnen Alkalimetalle auf die Emission des Wolframs gezeigt worden war, stellt eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung für das mit Kalium bedeckte Wolfram fest.

Tabelle VIII.

Trägermetall	*W*	*Mo*	*Ta*
Maximum der Elektronenemission T abs.	945°	855°	700°
Emissionsstrom im Maximum in relativen Einheiten	1	0,05	15
Austrittsarbeit Volt	4,55	4,31	4,01

Der Emissionsverlauf der reinen Trägermetalle ist in Fig. 9 gezeigt. Aus Tab. VIII und

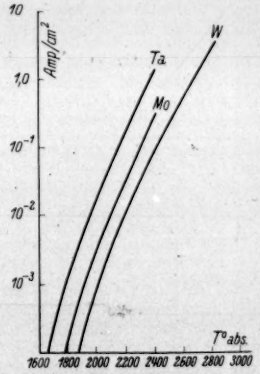

Fig. 9. Elektronenemission von Tantal, Molybdän und Wolfram im Vakuum.

Fig. 9 ist ersichtlich, daß das Tantal mit seiner höchsten Eigenemission durch den Kaliumdampf am stärksten aktiviert wird. Bei Wolfram und Molybdän sind die Verhältnisse allerdings umgekehrt. Während die Eigenemission des reinen Molybdäns größer als jene des Wolframs ist, tritt die Aktivierung durch Kaliumdampf bei Wolfram stärker hervor als bei Molybdän.

Die Schlußfolgerungen aus diesen Versuchen sollen später gezogen werden.

c) Erdalkalimetalldämpfe.

Messungen der Elektronenemission des Wolframs in Bariumdampf von I. M. Eglin (78) zeigten den gleichen Verlauf einer Abhängigkeit der Elektronenemission vom Dampfdruck. Das Maximum der Emission tritt bei einer monoatomaren Bedeckung des Wolframs mit Barium auf. Die Konstante $\mathfrak{A}$ beträgt hier 2,5 Amp. $cm^{-2} \cdot Grad^{-2}$. Die Austrittsarbeit des Wolframs wird von 4,53 Volt auf 1,66 Volt erniedrigt. Die gleichen Erscheinungen wurden auch von I. A. Becker (68) beobachtet.

Auch eine gewiße Abhängigkeit der Elektronenemission bariumbedeckter Drähte vom Trägermetall weist E. T. Lowry (70) nach, welcher fand, daß die Elektronenemission bei Verwendung von Konelmetall, einer Legierung von 19,5 Proz. Kobalt, 70 Proz. Nickel, 7,4 Proz. Eisen und 2,8 Proz. Titan (89) größer ist als bei Verwendung von einer Platin-Iridiumlegierung mit 10 Proz. Iridium als Trägermetall, wenn beide auf gleiche Temperatur erhitzt werden. Bei gleicher Elektronenemission ist die Temperatur des Koneldrahtes 175° tiefer als jene des Platiniridiumdrahtes. Ein ähnlicher Einfluß des Trägermetalls wird von N. C. Beese (88) festgestellt.

Es treten mithin in Erdalkalimetalldämpfen genau die gleichen Erscheinungen auf wie in Alkalimetalldämpfen.

3. Elektropositive Dämpfe in Gegenwart elektronegativer Gase.

Während elektronegative Gase die Elektronenemission der reinen Metalle vermindern, wird bei Gegenwart von elektropositiven Oberflächenschichten durch die Anwesenheit elektronegativer Gase die Elektronenemission noch weiter erhöht. So erfährt die Elektronenemission von Wolfram in Cäsiumdampf eine noch stärkere Erhöhung, wenn es vorher oberflächlich mit Sauerstoff beladen wurde. In Fig. 3 war zum Vergleich mit der Emission von reinem Wolfram, reinem Wolfram in ungesättigten Cäsiumdampf noch die Emission von oxydbedeckten Wolfram in ungesättigten Cäsiumdampf nach I. A. Becker angegeben (48). Es ist daraus ebenso wir aus Fig. 4, wo die gleichen Verhältnisse für gesättigten Cäsiumdampf gezeigt waren, ersichtlich, daß die Emission durch eine vorangehende Sauerstoffbeladung um das 5000fache bei dem Emissionsoptimum erhöht werden kann. Dabei verschiebt sich das Maximum nur unwesentlich gegen höhere Temperaturen. Der Verlauf der Elektronenemission mit steigender Temperatur ist derselbe wie bei reinem Cäsiumdampf. Es bildet sich in ungesättigten Dampf ein Maximum bei etwa 715° abs., in gesättigten Dampf bei etwa 910° abs. aus. Mit weiter steigender Temperatur nimmt dann die Emission wieder ab, um dann wie bei den früheren Messungen in die Emission des reinen Wolframs überzugehen. Auch dieselbe Abhängigkeit des Maximums vom Dampfdruck des Cäsiums wie beim reinen Wolfram wurde beim oxydierten Wolfram von Langmuir und Kingdon (47) festgestellt. Während bei einem 0° C entsprechenden Dampfdruck des Cäsiums das Maximum bei 800° abs. liegt, tritt es bei 20° C erst bei 900° abs. auf. Aus der Lage der Maxima berechnet I. A. Becker (48) die Bedeckung der Wolframoberfläche bei der optimalen Emission mit $4{,}1 \cdot 10^{14}$ Atome pro qcm, wenn das Wolfram vorher anoxydiert wurde. Dies ergibt um eine etwa 10 Proz. dichtere Bedeckung mit Cäsium als bei reinem nicht oxydiertem Wolfram.

Die Austrittsarbeit erfährt durch die Sauerstoffzwischenschicht eine weitere Erniedrigung. K. H. Kingdon (37) berechnet die glühelektrischen Konstanten zu $\mathfrak{A} = 0{,}001$ Amp. $cm^{-2} \cdot Grad^{-2}$, $b = 83000$, und daraus die Austrittsarbeit zu 0,71 Volt gegen 1,36 Volt beim cäsiumbedeckten reinem Wolfram.

Nach einer von I. A. Becker (48) entwickelten Theorie ist dieser Unterschied im Verhalten atomarer Cäsiumschichten auf reinem und oxydbeladenem Wolfram darauf zurückzuführen, daß bei oxydbeladenem Wolfram die auftreffenden Cäsiumatome zunächst einmal die starken Sauerstoff-Wolframdipole abzusättigen haben. Dadurch werden die Valenzelektronen der Cäsiumatome unter Deformation des Atoms stärker nach innen gezogen. Dies erklärt auch, weshalb zur Bildung einer monoatomaren Cäsiumschicht auf oxydiertem Wolfram 10 Proz. mehr Cäsiumatome notwendig sind als bei reinem Wolfram. Denn jedes Atom nimmt durch diese starke Deformation einen kleineren Raum ein als bei der Bedeckung des reinen Wolframs.

In Kaliumdampf und Rubidiumdampf ist die Elektronenemission von oxydbeladenem Wolfram gleichfalls höher als von reinem Wolfram, wie aus Fig. 5 nach Messungen von Th. J. Kilian (45) zu sehen ist. Die Maxima des Emissionsstroms bei gleichem Dampfdruck der Alkalimetalle sowie der Emissionsstrom beim Maximum sind in

Tab. IX angegeben. Die Werte sind den Kurven von Langmuir, Kingdon und Kilian entnommen.

Tabelle IX.

Alkalimetalldampf	K	Rb	Cs
Emissionsmaximum bei T abs.	730°	770°	910°
Emissionsstrom im Maximum Amp./cm²	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$

Der Vergleich dieser Werte mit den Zahlen der Tabellen VI und VII soll später erfolgen.

Molybdän und Thorium zeigen ebenso wie Wolfram in sauerstoffbeladenem Zustand in Alkalimetalldampf gleichfalls eine höhere Elektronenemission als in sauerstoffreiem Zustand (44), desgleichen ist die Emission von Barium auf oxydiertem Wolfram nach I. A. Becker (68)(69) größer als auf reinem Wolfram.

Auch mit Stickstoff beladene Wolframdrähte zeigen in Cäsiumdampf eine erhöhte Emission, wie Messungen von Kingdon (37) und später von Bruyne (50) ergaben. Doch treten dabei zwei Maxima mit steigender Temperatur im Emissionsstrom auf, bevor mit noch weiter ansteigender Temperatur die Emission des reinen Wolframs erreicht wird. Es scheinen hier etwas anders geartete Verhältnisse vorzuliegen als bei dem Verhalten von oxydbeladenem Wolfram in Cäsiumdampf. Vielleicht ist für das zweite Maximum der aktive Stickstoff maßgebend.

4. Zur Deutung der die Elektronenemission beeinflussenden Wirkung elektropositiver Elemente.

Bei der Betrachtung der Elektronenemission monoatomarer Alkalischichten auf hochschmelzenden Metallen zeigt sich, wie besonders aus Tab. IX nach den Messungen von E. Meyer (46) hervorgeht, daß eine definierte Abhängigkeit der glühelektrischen Eigenschaften vom Trägermetall besteht, die ja auch nach der von Langmuir und seinen Mitarbeitern entwickelten Theorie zu erwarten war, da die adsorbierten Alkaliatome durch Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht auf der Metalloberfläche die Austrittsarbeit des Trägermetalls erniedrigen. Wenngleich sich auch experimentell kein scharfer Gang zwischen der Differenz der Ionisierungsspannung des Kaliums und der Austrittsarbeit des Trägermetalls mit der Erhöhung der Elektronenemission des Wolframs, Tantals und Molybdäns in Kaliumdampf feststellen läßt, worauf E. Meyer (46) besonders hinwies und wie es die Theorie erfordern würde, so erscheint doch die Austrittsarbeit des Trägermetalls bei der Elektronenemission in Alkalidämpfen selbst maßgebend zu sein. Bemerkenswert erscheint, daß nach dem Verdampfen der atomaren Alkalimetallschichten bei höheren Temperaturen nicht genau die Austrittsarbeit der reinen Trägermetalle, sondern um etwa 10 Proz. höhere Werte erreicht werden (46).

Die Abhängigkeit der Elektronenemission eines hochschmelzenden Metalles von der Art des Alkalimetalldampfes ging besonders aus Tab. VII hervor. Hier war ersichtlich, daß ein Parallelismus zwischen der Ionisierungsspannung des Alkalidampfes und der Erhöhung des Elektronenstroms beim Emissionsmaximum besteht. Das Cäsium mit der chemisch größten Reaktionsfähigkeit und der kleinsten Ionisierungsspannung ruft eine etwa 400 mal so große Elektronenemission durch Bedeckung des Wolframs mit einer monoatomaren Schicht hervor wie das weniger reaktionsfähige Kalium mit seiner höheren Ionisierungsspannung.

In Tab. X ist der Einfluß der verschiedenen Alkalimetalldämpfe und verschiedener Trägermetalle nach den besprochenen Messungen zusammengestellt, wobei der Emissionsstrom des kaliumbedeckten Wolframs im Emissionsmaximum als Einheit angenommen ist. Wie in Tabellen VIII und IX beziehen sich die Angaben auf das Emissionsmaximum für gleichen Dampfdruck der Alkalimetalle.

Tabelle X.

Emissionsstrom in relativen Einheiten.

	K	Rb	Cs
W	1	7,5	400
Mo	0,05	—	—
Ta	15	—	—

Die Lage des Emissionsmaximums bei denselben Dampfdrucken wie in Tabellen VIII und IX angegeben war, zeigt gleichfalls eine Abhängigkeit von der Art des Trägermetalls und Alkalidampfs, die der chemischen Reaktionsfähigkeit beider Komponenten parallel geht. Bei konstantem Kaliumdampfdruck liegt das Emissionsmaximum bei Tantal bei der niedrigsten, bei Wolfram bei der höchsten Temperatur. In der Mitte zwischen beiden liegt Molybdän (Tab. VIII). Von den drei Metallen ist das Tantal das chemisch reaktionsfähigste, Wolfram das reaktionsträgste Element. Molybdän liegt in der Mitte zwischen beiden. Dadurch wird verständlich, daß bei gleichem Dampfdruck sich bei der niedrigsten Temperatur auf Tantal die molekulare Oberflächenschicht mit dem Emissionsmaximum einstellt, dagegen auf Wolfram bei der höchsten Temperatur.

Von den Alkalimetallen Cäsium, Rubidium, Kalium wiederum stellt sich die molekulare Oberflächenschicht auf Wolfram in Cäsiumdampf bei

der tiefsten Temperatur, in Kalium- und Rubidiumdampf bei der höchsten Temperatur ein. Die gleichen chemischen Gründe wie oben sind auch hier maßgebend.

Je reaktionsfähiger das die Oberflächenschicht bildende Metall ist, desto mehr wird die Austrittsarbeit des Trägermetalls erniedrigt. In Tab. XI sind einige Beispiele angegeben.

Tabelle XI.

Metall	*W*	*W-Cs*	*W-Ba*	*W-O-Cs*
Austrittsarbeit in Volt	4,53	1,36	1,66	0,70

Wie schon erwähnt wurde, steigt die Emission beziehungsweise sinkt die Austrittsarbeit, wenn zwischen dem Trägermetall und dem Alkalidampf noch eine Sauerstoffzwischenschicht vorhanden ist. Während aber auch hier der Emissionsstrom beim Cäsium als dem reaktionsfähigsten Alkalimetall 200mal größer ist als beim Kalium, wie Tab. IX zeigte, liegen die Temperaturmaxima des Emissionsstroms in umgekehrter Reihenfolge wie bei den sauerstoffreien Metallen. In Cäsiumdampf stellt sich das Maximum der Elektronenemission von sauerstoffbeladenen Wolframdrähten wesentlich höher ein als in Kaliumdampf. Rubidiumdampf liegt in der Mitte. Auch dies ist aus chemischen Gründen verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Affinität des Cäsiums zu Sauerstoff größer ist als des Kaliums zu Sauerstoff, wodurch es seine Valenzelektronen zum Teil schon absättigt.

Ähnliche Erscheinungen wie bei der Thermoelektronenemission alkalibedeckter Metalle zeigen sich bei der Photoelektronenemission. Hier konnte H. E. Ives (51) zeigen, daß sich der Photoeffekt stark mit dem Trägermetall der Alkalihäutchen änderte und daß bei dünnen Häutchen von Natrium, Kalium, Rubidium auf Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Wolfram, Tantal und Kohle der Photoeffekt bei einer bestimmten Schichtdicke ein Maximum zeigt. Dabei rückt die langwellige Grenze mit zunehmender Schichtdicke bis zur Erreichung dieses Optimums gegen das langwellige Gebiet vor, um dann nach Überschreiten des Optimums mit weiter zunehmender Schichtdicke wieder nach dem kurzwelligen Gebiet zurückzugehen. Beim Erhitzen dünner Platinfolien in einer Cäsiumdampfatmosphäre zeigt sich gleichfalls nach H. E. Ives (52) ein Maximum der Thermoelektronenemission wie auch der Photoelektronenemission mit steigender Temperatur der Platinfolie bei 800° beziehungsweise 750° abs. Mit weiter zunehmender Temperatur fallen beide Emissionen wieder ab.

Auch in Analogie zu der die Elektronenemission erhöhenden Wirkung oxydischer Zwischenschichten findet sich neuerdings beim selektiven Photoeffekt ein Beispiel. R. Suhrmann (79) zeigte am Photoeffekt des Kaliums, daß die Oberfläche des Kaliums mit einer Kaliumverbindung überzogen ist, die ihrerseits wieder mit einer dünnen, wahrscheinlich molekularen Kaliumschicht bedeckt ist. Sowohl die Thermoelektronenemission wie auch die Photoelektronenemission gehen in ihren Erscheinungen einander also weitgehend parallel.

IV. Wirkung oxydischer Zusätze zu hochschmelzenden Metallen.

1. Im Vakuum.

Es war schon bald nach der Herstellung von ziehbaren Wolframdrähten durch die Untersuchungen J. Langmuirs und W. Rogers (54) festgestellt worden, daß die Anwesenheit von Thoriumoxyd in Wolframdrähten, welches man diesen ursprünglich als rekristallisationsbeeinflussendes Mittel zugesetzt hatte, die Emission des Wolframs unter geeigneten Bedingungen um das 100000fache zu steigern vermag. Dieser Vorgang wurde nach weiteren Messungen J. Langmuirs (55) von ihm so gedeutet, daß das dem Wolframdraht zugesetzte Thoriumoxyd oberhalb von 2600° abs. eine Reduktion zu Thorium erfährt. Die Thoriumatome diffundieren aus dem Inneren des Drahtes an dessen Oberfläche und bilden hier im günstigsten Fall eine monomolekulare Adsorptionsschicht. Die Besetzung der Oberfläche mit Thoriumatomen ist durch das Gleichgewicht zwischen Verdampfung des Thoriums von der Oberfläche und Diffusion aus dem Inneren an die Oberfläche gegeben. In Analogie zu der Beeinflussung der Elektronenemission von Wolfram durch monoatomare Cäsiumschichten wird man auch im Fall des Thoriums annehmen können, daß ein Optimum der Emission bei einer bestimmten Besetzungsdichte der Oberfläche von einem Atom liegt. Die Versuche von Langmuir zeigten nun tatsächlich, daß in dem Temperaturgebiet von 1900° bis 2100° abs. das Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Diffusion vorhanden ist, so daß in diesem Intervall die Oberflächenschicht von Thoriumatomen auf dem Wolframdraht etwa monoatomar ist. Eine spätere Berechnung der Schichtdicke von W. Georgeson (80) ergab für diese Thoriumschicht eine Dicke von $5 \cdot 10^{-8}$ cm, was gut mit der Langmuirschen Theorie übereinstimmt.

Oberhalb von 2100° abs. überwiegt dann die Verdampfung des Thoriums, so daß sich die Schicht allmählich verkleinert, bis sie schließlich bei noch höheren Temperaturen ganz verschwindet. Die Emission von thorierten Wolframdrähten sollte daher bei einer bestimmten Temperatur auch ein ausgesprochenes Maximum besitzen, das

bei etwa 2100° abs. liegt. Nach Überschreiten des Maximums geht die Emission der thorierten Wolframdrähte in jene des reinen Wolframs über. Diese Folgerungen Langmuirs wurden in einer späteren Arbeit von Kingdon (37) bestätigt.

Durch die Anwesenheit von monoatomaren Thoriumschichten auf der Wolframoberfläche wird die Austrittsarbeit des Wolframs von 4,53 auf 2,61 Volt erniedrigt. Die glühelektrischen Konstanten solcher thorierten Wolframdrähte sind $\mathfrak{A} = 3{,}0$ Amp. $cm^{-2} \cdot Grad^{-2}$, $b = 30\,500$, wie Messungen von S. Dushman und W. Ewald (82) ergaben. Eine eingehende zusammenfassende Besprechung über die Arbeiten von Langmuir und seiner Mitarbeiter über das glühelektrische Verhalten thorierter Wolframdrähte und insbesonders ihre Aktivierung findet sich im Handbuch der Experimentalphysik (56), weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Eine von der Theorie der induzierten Verdampfung (Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Diffusion) abweichende Erklärung über das Verhalten thorierter Wolfram- und Molybdändrähte wird neuerdings von A. Gehrts (57) gegeben. Es wird von ihm gezeigt, daß der Aktivierungsverlauf in thorierten Drähten sich ohne Ausnahme einer induzierten Verdampfung ebenso gut durch einen Gleitvorgang des im Drahte durch Reduktion entstandenen Thoriums längs der Kristallflächen des Wolframs erklären läßt. Frühere Versuche von P. Clausing (58) über die Diffusion von Thorium in Wolframdrähten hatten ergeben, daß eine Wanderung des Thoriums im Draht an die Oberfläche nur längs der Korngrenzen und nicht durch den Kristall selbst geschieht. Denn ein Überziehen eines thoriumhaltigen Wolframdrahtes mit einer einkristallinen Schicht verhindert praktisch vollständig eine Aktivierung des Drahtes durch eine Wärmebehandlung, während ein Überzug desselben thorierten Wolframdrahtes mit einer polykristallinen Wolframschicht die Aktivierung in keinerlei Weise hindert.

Daß ein Reduktionsvorgang im thorierten Wolframdraht selbst stattfindet, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist (Aktivierungsgebiet), ist von H. v. Wartenberg, J. Broy und R. Reinicke (59) auf rein chemischem Weg, von C. J. Smithells (60) sowie von W. Geiss und J. A. M. van Liempt (61) auf physikalisch-chemischem Weg und von W. G. Burgers und J. A. M. van Liempt (62) mittels röntgenographischer Untersuchung festgestellt worden. Ein besonders interessantes Ergebnis der letzten Untersuchung ist, daß das beim Glühen thoriumoxydhaltiger Wolframdrähte über 2500° abs. entstehende Thorium mit dem Thoriumoxyd mischkristallähnliche Produkte bilden kann, wobei die Gitterkonstante der Mischkristalle zwischen den Gitterkonstanten der beiden regulär flächenzentriert kristallisierenden Komponenten liegt. Dieser an sich etwas überraschende Befund stimmt mit früheren, unveröffentlichten Messungen des Verfassers an dem System Thorium-Thoriumoxyd-Wolfram überein. Dagegen ist nach Gürtler (63) die Löslichkeit des metallischen Thoriums in Wolfram, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering, wie es ja bei der Verschiedenheit beider Metalle nicht anders zu erwarten ist.

Die monoatomare Oberflächenschicht aktivierter thorierter Wolframdrähte enthält nach Langmuir bei der günstigsten Besetzungsdichte $0{,}756 \cdot 10^{-15}$ Thoriumatome pro qcm, wobei etwa zwei Thoriumatome auf ein Wolframatom kommen. Von E. Rupp (64) wurde mittels der Elektronenbeugungsmethode die Besetzung des thorierten Wolframs mit metallischem Thorium bestätigt, jedoch das Verhältnis bei vollkommener Besetzung von 10 Wolframatomen zu 9 Thoriumatomen gefunden. Nach A. Gehrts (57) läßt sich die gleiche Berechnungsweise auch für thoriertes Molybdän durchführen.

Es wurden nun von S. Dushman, D. Dennison und N. B. Reynolds (65) noch eine Anzahl von Beobachtungen an anderen hochschmelzenden Metalloxyden, die dem Wolframdraht zugesetzt sind, wiedergegeben. Ebenso wie Thoriumoxyd werden auch diese im Wolframdraht bei höherer Temperatur reduziert, und das reduzierte Metall diffundiert oder wandert längs der Kristallbegrenzungsflächen an die Oberfläche des Wolframdrahtes, um hier ebenso wie das Thorium eine aktive monoatomare Schicht auszubilden, welche das glühelektrische Verhalten des Wolframs weitgehend beeinflußt. Die Wirkung besteht auch hier in einer Verkleinerung der Austrittsarbeit und einer Verminderung der glühelektrischen Konstanten $\mathfrak{A}$ und b. In Tab. XII sind die Ergebnisse dieser Messungen angegeben. In der letzten Reihe der Tabelle ist noch der Diffusionskoeffizient in qcm/sec. der einzelnen reduzierten, aktivierenden Metalle angegeben, welche ein Maß für die Aktivierungsbedingungen ist.

Tabelle XII.

Aktivierendes Metall	$\mathfrak{A}$	b	Austrittsarbeit φ in Volt	Diffusionskoeffizient $d \cdot 10^{11}$ in cm^2/sec
Yt	7,0	31300	2,69	1820
La	8,0	31500	2,70	—
Ce	8,0	31500	2,70	95
Zr	5,0	36500	3,13	324
U	3,2	33000	2,83	1,3
Th	3,0	30500	2,61	5,9

Es geht aus diesen Messungen hervor, daß das Thorium keine Ausnahmestellung in seiner glühelektrischen Wirkung auf hochschmelzende Metalle einnimmt, sondern daß dies eine Erscheinung von sämtlichen Metallen ist, welche unter Erniedrigung der Austrittsarbeit monoatomare Schichten auf Wolfram zu bilden vermögen.

Daß die Aktivierung des Wolframs wie auch des Molybdäns durch Thorium oder Zirkon nicht darin besteht, daß das zirkon- oder thoriumhaltige

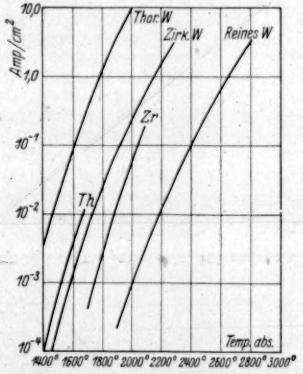

Fig. 10. Elektronenemission von Wolfram, Thorium und Zirkon im Vergleich zu thoriertem und zirkoniertem Wolfram.

Wolfram infolge der Oberflächenschichten die Emission des Zirkons oder Thoriums zeigt, soll die Gegenüberstellung der glühelektrischen Konstanten und Austrittsarbeiten in Tab. XIII zeigen.

Tabelle XIII.

Metall	A	b	Austrittsarbeit φ in Volt	Beobachter
Reines Wolfram	60,2	52600	4,53	S. Dushman und W. Ewald (66)
Thoriertes Wolfram	3,0	30500	2,61	S. Dushman und W. Ewald (66)
Reines Thorium	70	39400	3,39	C. Zwikker (67)
Zirkoniertes Wolfram	5,0	36500	3,13	S. Dushman und W. Ewald (66)
Reines Zirkon	330	47900	4,13	C. Zwikker (33)
Reines Molybdän	60,2	51500	4,44	S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald, C. A. Kidner (1)
Thoriertes Molybdän	1,5	30000	—	S. Dushman (91)

Der Temperaturverlauf der Emission in dem Gebiet, wo noch keine Verdampfung der Adsorptionsschicht eintritt, ist in Fig. 10 dargestellt.

Es geht aus dieser Gegenüberstellung deutlich hervor, daß die Emission einer monoatomaren Thorium- oder Zirkonschicht größer ist als die des kompakten adsorbierten Metalls wie auch des Trägermetalls. Da außerdem die Konstante A bei den adsorbierten Schichten wesentlich kleiner ist als der theoretische Wert 60,2, ist nach dem früher gesagten anzunehmen, daß die Austrittsarbeit der Adsorptionsschichten sehr stark temperaturabhängig ist.

Auch Metalldrähte, welche mit Oxyd überzogen sind, zeigen ähnliche Erscheinungen. Betreffs der sehr umfangreichen Literatur über Oxydelektroden sei auf die zusammenfassende Darstellung im Handbuch für Experimentalphysik (72) verwiesen. Bezüglich der glühelektrischen Konstanten von Oxydelektroden sei auf die zusammenfassenden Berichte von A. Gehrts (71) und W. Espe (73) verwiesen.

2. In Gegenwart elektronegativer Gase.

Diese durch monoatomare Schichten elektropositiver Elemente aktivierten Metalloberflächen zeigen gegenüber reinen Metalloberflächen noch einen wesentlichen Unterschied im Verhalten gegen elektronegativen Elementen. Während reine Metalle durch Gase, wie zum Beispiel Stickstoff oder Sauerstoff eine Erniedrigung ihrer Emission erfahren, wie im II. Kapitel an einigen

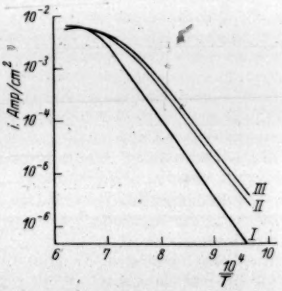

Fig. 11. Elektronenemission von stickstoffbeladenem thoriertem Wolfram. (Nach K. F. Kingdon.)
Kurve I: $p = 0$ mm Stickstoff.
Kurve II: $p = 10^{-4}$ mm Stickstoff.
Kurve III: $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Stickstoff.

Beispielen gezeigt worden war, erfahren aktivierte Metalle durch die Anwesenheit geringer Mengen dieser Gase eine Erhöhung der Emission. So wird eine Steigerung der Elektronenemission durch Stickstoff an thorierten Wolframdrähten

nach Kingdon (32) hervorgerufen. Die Erhöhung der Elektronenemission ist nicht proportional dem Stickstoffpartialdruck, wie in Fig. 11 dargestellt ist. Es scheint sich hier eine Oberflächen- oder Zwischenschicht ähnlich der Sauerstoffschicht bei den alkalibedeckten oxydierten Wolframdrähten schon bei geringem Stickstoffdruck auszubilden. Eine weitere Erhöhung des Druckes hat keinen Einfluß mehr. Oberhalb von 1500° abs. geht die Elektronenemission des stickstoffbeladenen Wolframs in jene des reinen Wolframs über.

V. Schlußbetrachtung.

Die Änderung der glühelektrischen Konstanten A und b des Wolframs bei einer Oberflächenbedeckung durch Fremdatome ist in Fig. 12 veranschaulicht. Es geht daraus hervor, daß elektropositive Elemente, wie z. B. die stark aktivierenden

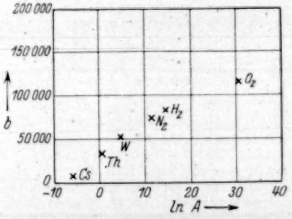

Fig. 12. Logarithmus A in Abhängigkeit von b bei Wolfram mit elektropositiver und elektronegativer Oberflächenbeladung. (Nach C. Zwikker.)

Metalle Cäsium und Thorium die Konstanten erniedrigen, die elektronegativen Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff, dagegen die Konstanten erhöhen.

Die Vorgänge an der Oberfläche eines hochschmelzenden Metalls bei höherer Temperatur in einer Gas- oder Dampfatmosphäre, welche die Elektronenemission beeinflussen, können nach den im Vorangehenden erörterten Beispielen nach folgenden Gesichtspunkten geordnet werden:

1. Die Fremdatome dringen in das Metallgitter ein, ohne mit dem Metall selbst eine chemisch definierte Verbindung zu bilden. In dem aufgelockerten Metallgitter zerfallen sie in positive Kerne und freie Elektronen. Solcherart mit Fremdatomen beladene Metalle mit einer hohen Elektronenkonzentration im Inneren haben eine stärkere Elektronenemission als reine Metalle. Beispiele hierfür sind Platin—Wasserstoff, Tantal—Wasserstoff, Palladium—Wasserstoff.

2. Die Fremdatome werden oberflächlich von dem Metall unter Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht adsorbiert, wobei infolge des elektronegativen Charakters der Fremdatome die negative Seite der Doppelschicht von der Metalloberfläche abgewendet ist. Dadurch wird die Austrittsarbeit vergrößert. Bei größerer Konzentration der Fremdatome im Bereich der Wirkungssphäre der Metalloberfläche treten diese mit dem Metall unter Bildung definierter chemischer Verbindungen in Reaktion. Da aber bei einer chemischen Verbindung zwischen einem gut und einem weniger gut emittierenden Element die Emission des Reaktionsprodukts schlechter ist als des gut emittierenden reinen Metalls, ist in beiden Fällen eine Verschlechterung der Elektronenemission zu erwarten. Beispiele hierfür sind Wolfram—Stickstoff, Tantal—Stickstoff, Zirkon—Stickstoff, Hafnium—Stickstoff, Wolfram—Phosphor.

3. Die Fremdatome werden von dem Metall oberflächlich unter Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht adsorbiert, deren positive Ladung nach außen zeigt. Die Austrittsarbeit wird dadurch verkleinert und mithin die Elektronenemission erhöht. Dabei ist ein Optimum der Emission vorhanden, wenn die Besetzungsdichte der Fremdatome einer annähernd einatomaren Schicht entspricht. Beispiele hierfür sind Wolfram—Cäsium, Wolfram—Rubidium, Wolfram—Kalium, Wolfram—Barium, Molybdän—Kalium, Tantal—Kalium, Wolfram—Thorium, Molybdän—Thorium, Wolfram—Zirkon sowie Wolfram—seltene Erdmetalle. Vermutlich gehört auch Wolfram—Wasserstoff in diese Gruppe, da sich in diesem Fall, wo der Wasserstoff nicht von dem Metall okkludiert wird, der Wasserstoff offenbar als elektropositives Element wirkt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Fremdatome aus der Gasphase auf dem Trägermetall niedergeschlagen werden oder ob sie durch Reaktion zwischen dem Trägermetall und einem in ihnen vorhandenen Oxyd entstehen und durch Diffusion an die Oberfläche des Trägermetalls gelangen. Wie weit die chemischen Eigenschaften des Trägermetalls und die chemischen Eigenschaften des aktivierenden Metalls von maßgebender Bedeutung sind, wurde in Kapitel III, Absatz 4, gezeigt.

4. Es sind zwei Arten von Fremdatomen auf der Metalloberfläche adsorbiert. Eine Schicht von elektronegativen Atomen, welche wieder wie im Fall 2 eine elektrische Doppelschicht auf der Oberfläche des Trägermetalls bilden, deren negative Seite von dem Metall abgewendet ist. Auf diese Zwischenschicht bildet sich eine neue Schicht von elektropositiven Elementen in monoatomarer Besetzung aus, welche von der Zwischenschicht fest angezogen wird und deren Atome dadurch eine Deformation erfahren. Dadurch wird gegen die in 3. besprochenen Verhältnisse die Austrittsarbeit der ganzen Schicht noch weiter verringert und damit die Elektronenemission noch weiter erhöht. Beispiele hierfür sind Wolfram—Sauer-

stoff—Cäsium, Wolfram—Sauerstoff—Kalium, Wolfram—Sauerstoff—Rubidium, Wolfram—Sauerstoff—Barium, Wolfram—Stickstoff—Cäsium, Wolfram—Stickstoff—Thorium.

Literatur.

1) S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald, C. A. Kidner, Phys. Rev. **25**, 338, 1925.
2) S. Dushman, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **44**, 125, 1923.
3) C. Zwikker, Proc. Akad. Amsterdam **24**, 1. 1926.
4) M. Pirani, H. Schönborn, Naturwissenschaften **15**, 767, 1927.
5) O. W. Richardson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **11**, 286, 1901; Phil. Trans. A. **201**, 497, 1903; Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik **1**, 300, 1904.
6) L. T. Jones, V. Duran, Phys. Rev. **31**, 916, 1928.
7) L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **32**, 325, 1928.
8) S. Dushman, Phys. Rev. **20**, 109, 1923.
9) T. R. Wilson, Phil. Trans. A. **202**, 263, 1903; ebenda **208**, 247, 1908; Proc. Roy. Soc. A. **82**, 71, 1909.
10) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **196**, 129, 1931. Naturwissenschaften **19**, 108, 1931.
11) R. Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. **13**, 17, 1923.
12) L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **31**, 236, 1928.
13) R. Suhrmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 681, 1929.
14) R. Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. **19**, 1, 1923.
15) K. Herrmann, Ann. Phys. **77**, 503, 1925.
16) G. B. Kistiakowsky, Journ. Phys. Chem. **30**, 1356, 1926.
17) A. Sieverts, E. Jurisch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 221, 1912.
18) A. Sieverts, W. Krumbhaar, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 899, 1910.
19) E. Bose, Zeitschr. f. Phys. Chem. **34**, 701, 1900.
20) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 517, 1922.
21) K. Bennewitz, P. Günther, Zeitschr. f. Phys. Chem. **111**, 257, 1924.
22) M. Pirani, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 555, 1905.
23) A. Sieverts, W. Bergner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 2394, 1911.
24) H. Simon, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 434, 1927.
25) C. Agte, H. Becker-Rose, G. Heyne, Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 1121, 1925.
26) J. Langmuir, Physik. Zeitschr. **15**, 516, 1914.
27) Telefunken-Ges. DRP. 325002, 1917.
28) H. Simon, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 221, 1924.
29) W. Schottky, H. Rothe, Handb. d. Experimentalphys. Bd. **13**, II, S. 207, 1928.
30) C. Kenty, L. A. Turner, Phys. Rev. **32**, 799, 1928.
31) J. Langmuir, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 261, 1914.
32) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.
33) C. Zwikker, Physik. Zeitschr. **30**, 578, 1929.
34) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. *A*. **91**, 524, 1915.
35) E. Friederich, L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 293, 1925. Vgl. dazu die röntgenographische Untersuchung von K. Becker, F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **31**, 268, 1925 und von E. van Arkel, Physica **4**, 286, 1924.
36) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 931, 1913.
37) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.
38) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 105, 1913.
39) W. Boas u. E. Rupp, Ann. Phys. **7**, 983, 1930.
40) J. Langmuir, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 360, 1930; Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 296, 1930.
41) S. Dushman, W. Ewald, Phys. Rev. **29**, 857, 1927.
42) S. Kalandyk, Journ. Phys. Rad. **10**, 337, 1929.
43) S. Kalandyk, Journ. Phys. Rad. **9**, 231, 1928.
44) J. Langmuir, K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 380, 1923; ebenda **23**, 112, 1924.
45) Th. J. Kilian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926.
46) E. Meyer, Ann. Phys. **4**, 357, 1930.
47) J. Langmuir, K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. A. **61**, 107, 1925.
48) J. A. Becker, Phys. Rev. **28**, 341, 1926.
49) J. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923.
50) N. A. Bruyne, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 347, 1929.
51) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.
52) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **64**, 128, 1926.
53) R. Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. **13**, 17, 1923.
54) J. Langmuir, W. Rogers, Phys. Rev. **4**, 544, 1914.
55) J. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923.
56) W. Schottky, H. Rothe, Handb. d. Experimentalphysik Bd. **13**, II, S. 168, 1928.
57) A. Gehrts, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 66, 1931.
58) P. Clausing, Physica **7**, 193, 1927.
59) H. v. Wartenberg, J. Broy, R. Reinicke, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 214, 1923.
60) C. J. Smithells, Journ. Chem. Soc. **121**, 2236, 1922.
61) W. Geiß, I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **168**, 107, 1927.
62) W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **193**, 144, 1930.
63) W. Gürtler, Zeitschr. f. techn. Phys. **1**, 176, 1920.
64) E. Rupp, AEG-Mitteilungen **535**, 1929.
65) S. Dushman, D. Dennison, N. B. Reynolds, Phys. Rev. **29**, 903, 1927.
66) S. Dushman, W. Ewald, Phys. Rev. **29**, 857, 1927.
67) C. Zwikker, Proc. Akad. Amsterdam **24**, 792, 1926.
68) J. A. Becker, Phys. Rev. **34**, 1323, 1929.
69) J. A. Becker, Phys. Rev. **33**, 1082, 1929.
70) E. T. Lowry, Phys. Rev. **35**, 121, 1367, 1930.
71) A. Gehrts, Zeitschr. techn. Phys. **11**, 246, 1930.
72) H. Simon, Handb. d. Experimentalphysik Bd. **13** II, S. 305, 1928.
73) W. Espe, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 489, 1929.
74) K. Becker, H. Ewest, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 1930.
75) J. F. Congdon, Phil. Mag. **47**, 458, 1924.
76) F. Krüger, A. Sachlowski, Ann. Phys. **78**, 72, 1925.

77) Landolt-Börnstein, V. Aufl. S. 845, 1923.
78) J. M. Eglin, Phys. Rev. **31**, 1127, 1928.
79) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **32**, 216, 1931.
80) W. Georgeson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 175 (1929.
81) Über den Einfluß einer Atom- oder Gitterdeformation auf die elektrischen Eigenschaften von Metallen vgl. C. Agte, K. Becker, Physik. Zeitschr. **32**, 65, 1931.
82) S. Dushman, General Electric Rev. **26**, 156, 1923.
83) C. Zwikker, Physica **8**, 241, 1928.
84) Coolidge, Amer. Pat. 1323386, 1919; vgl. ferner A. Sieverts, Zeitschr. f. Metallkunde **21**, 37, 1929.
85) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.
86) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **35**, 676, 1929.
87) G. Hägg, Zeitschr. f. physikal. Chem., B. **11**, 451, 1931.
88) N. C. Beese, Phys. Rev. **36**, 1309, 1930.
89) B. Trautmann, Zeitschr. f. Metallkunde **23**, 86, 1931.
90) E. Müller, K. Schwabe, Zeitschr. f. physikal. Chem. A. **154**, 143, 1931.
91) S. Dushman, Reviews of modern Physics, **2**, 381, 1930.
92) C. Agte, K. Moers, Zeitschr. f. anorg. Chem. **198**, 233, 1931. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß sowohl die spezifischen elektrischen Widerstände, wie auch die Strahlungseigenschaften einer Anzahl von hochschmelzenden Stoffen bei extrem hohen Temperaturen sämtlich einen Punkt zustreben.
93) I. Ameiser, Zeitschr. f. Phys. **69**, 111, 1936.
94) W. Schottky, H. Rothe, Handb. der Experimentalphysik Bd. **13**, II, S. 160, 1928.

(Eingegangen 22. April 1931.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Dipolmomente einiger anorganischer Verbindungen und über eine Methode zur Bestimmung von Atomabständen und Atomradien.

Von Ernst Bergmann und Leo Engel.

I.

Die Dipolmomente organischer Verbindungen sind von einer Reihe von Forschern als Grundlage für Aussagen stereochemischer Natur verwertet worden. Anorganische Substanzen sind hingegen kaum für Dipolmessungen herangezogen worden, teils wohl aus experimentellen Gründen, teils weil auch gemessene Dipolmomente hier nicht in so einfacher Weise ausgewertet werden können wie bei organischen Körpern, wo sich das Dipolmoment des Moleküls einfach durch vektorielle Addition der Momente errechnet, die man den einzelnen Bindungen mit den an ihren Enden sitzenden Atomen (oder Atomgruppen) zuzuordnen hat.

Tabelle I.

Substanz	Lösungsmittel	Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$
BCl_3	Tetrachlorkohlenstoff	0,21
PCl_3	,,	0,80
PBr_3	,,	0,61
$AsCl_3$	,,	1,97
$AsBr_3$	,,	1,66
$SbCl_3$	Benzol	4,06
$SiCl_4$	Tetrachlorkohlenstoff	0
$TiCl_4$	,,	0
$SnCl_4$	,,	0,80
$SbCl_5$	,,	1,14
$Fe(CO)_5$	Benzol	0,64

Wir haben einige anorganische Verbindungen, im wesentlichen Halogenide, durchgemessen und wollen kurz die Schlüsse theoretischer Natur wiedergeben, zu denen uns unsere Messungen — sie sind in Tab. I zusammengestellt — geführt haben.

1. Verbindungen AX_3. Das endliche Dipolmoment der Verbindungen AX_3 beweist, daß sie nicht eben gebaut sind, sondern dreiseitige Pyramiden darstellen. Dasselbe hat bekanntlich das Studium des Ramaneffektes ergeben[1]). Eine Rechnung, die den Überlegungen von F. Hund[2]) über das Modell des Wassers und des Ammoniaks nachgebildet ist, zeigt, daß in der Tat das ebene Modell der Trihalogenide labiler ist als das pyramidale.

Da in der Reihe $\underline{BCl_3}$—PCl_3—$AsCl_3$—$SbCl_3$ der Radius des Zentralatoms wächst (s. unten) und dessen steigende Polarisierbarkeit den Abstand des Zentralatoms vom Halogen ebenfalls vergrößert, ist der beobachtete Gang in den Momenten zurückzuführen auf das Spitzerwerden der Pyramide. Ebenso ist die Feststellung, daß bei gleichbleibendem Zentralatom und zunehmendem Halogenradius das Moment abnimmt, auf das Flacherwerden der Pyramiden zurückzuführen.

2. Verbindungen AX_4. Das endliche Dipolmoment des Zinntetrachlorids besagt, daß dieses Halogenid eine vierseitige Pyramide darstellt. Für Silizium- und Titantetrachlorid bleibt ebenso wie für Tetrachlorkohlenstoff auf Grund allein des Moments o noch das Tetraeder und das

1) Bhagavantam, Indian Journ. Physics **5**, 73, 1930. C. 1930. II. 2231.
2) Zeitschr. f. Physik **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

Quadrat. Die Vierzahl der Ramanlinien[1]) entscheidet eindeutig zugunsten des Tetraeders. Auch im Fall der Verbindungen AX_4 läßt sich auf Grund energetischer Betrachtungen die Sonderstellung des Zinntetrachlorids einigermaßen verständlich machen.

3. Verbindungen AX_5. Das endliche Dipolmoment des Antimonpentachlorids und des Eisenpentacarbonyls schließt von den möglichen Konfigurationen des Typus AX_5 die ebene (reguläres Fünfeck mit dem Zentralatom im Schwerpunkt) ebenso aus wie die einer trigonalen Bipyramide[2]). In Frage kommen die fünfseitige Pyramide und weiter eine vierseitige Pyramide, in deren Basisecken vier, an deren Spitze der fünfte Ligand sitzt, während sich das Zentralatom auf der Höhe dieses Gebildes befindet. Gegen die fünfseitige Pyramide und für das letztere Modell spricht erstens die tetragonale Kristallstruktur von Phosphorpentachlorid und Tantalpentafluorid der beiden kristallographisch verläßlich erforschten Pentahalogeniden, zweitens die chemische Erfahrung, die die Sonderstellung eines Chloratoms zu verlangen scheint, worauf E. Bergmann und A. Bondi[3]) vor kurzer Zeit hingewiesen haben.

II.

Das Dipolmoment eines anorganischen Halogenids setzt sich zusammen aus dem Moment der Ladungen μ_L und dem ersteres schwächenden Moment der Polarisationen μ_P[4]). Es kann das Moment der Ladungen nicht kleiner sein als das der Polarisationen. Für Verbindungen AX_3, die ein von o verschiedenes Dipolmoment besitzen, läßt sich die Ungleichung ableiten:

$$3e\sqrt{a^2-\frac{b^2}{3}} \geqq 3e\sqrt{a^2-\frac{b^2}{3}\left(\frac{3P_E}{4\pi N a^3}\right)},$$

$$\text{d. h.}^5)\quad a \geqq \sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}}.$$

Dabei bedeutet a den Abstand Zentralatom-Halogen, b den Abstand Halogen-Halogen, e die Ladung, der wir einem (wie das Zentralatom punktförmig gedachten) Halogenatom zuerteilen und über deren absolute Größe wir für unsere Zwecke keine Angabe zu machen brauchen, P_E die Elektronenpolarisation, endlich N die Loschmidtsche Zahl.

Wegen des Auftretens der dritten Wurzel begehen wir — wenigstens bei nicht zu großen Dipolmomenten, wie ein solches etwa beim Antimontrichlorid vorliegt — keinen merkbaren Fehler, wenn wir statt unserer Ungleichung schreiben:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3P_E}{4\pi N}} = \sqrt[3]{0{,}394\ P_E}\ \text{Å}\ (P_E = \text{ccm/Mol}).$$

Wir haben somit eine Gleichung, die gestattet, einfach aus der Elektronenpolarisation den Abstand a = Zentralatom-Halogen zu berechnen für Verbindungen AX_3, die ein endliches Dipolmoment besitzen.

Der Wert der Formel wird noch dadurch erhöht, daß sich streng zeigen läßt: Auch für Verbindungen AX_4, AX_2 und AX, die ein endliches Dipolmoment besitzen, trifft die Formel zu; auch für sie läßt sich aus P_E der Abstand a berechnen. Da es sich bei unseren, in dipolfreien Lösungsmitteln löslichen Substanzen zweifellos um Atomverbindungen handelt, ist der Abstand a gleich der Summe der Atomradien von A und X. Kennt man den einen, so ergibt sich mit a der andere.

In Tabelle II sind die P_E zusammengestellt, die wir von unseren Dipolmessungen an den Substanzen der Tab. 1 her kannten, ferner die P_E einiger Halogenide, deren Löslichkeit in dipolfreien Solventien zu gering ist, um eine Dipolmessung zu gestatten, aber groß genug, um — mittels des Zeissschen Interferometers — die Elektronenpolarisationen bestimmen zu lassen. Ihnen sind die P_E für eine Reihe von Gasen angeschlossen, die sich aus den physikalischen Konstanten im Landolt-Börnstein ableiten ließen. In der letzten Spalte der Tab. II sind die zu den P_E gehörigen a-Werte angegeben[1]).

Aus dieser Tabelle lassen sich einige interessante Schlüsse ziehen:

1. Chloride. Um den Radius des Zentralatoms zu kennen, muß der des Chloratoms bekannt sein. Aus den in der Literatur angegebenen Werten nehmen wir das Mittel und erhalten in An-

1) Vgl. Anm. 1 auf der vorigen Seite.

2) Kapustinsky, Zeitschr. phys. Chem. (B) **8**, 72, 1930.

3) Berichte d. Chem. Ges. **63**, 1158, 1930.

4) Wir approximieren dabei die homöopolare Bindung in den von uns betrachteten Substanzen durch eine weitgehend deformierte Ionenbindung.

5) Man kann durch den Wurzelausdruck dividieren; setzt man ihn gleich Null, so ist das Modell eben, das Dipolmoment also — entgegen unseren Voraussetzungen — o.

1) Wir haben noch Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff ($P_E \approx 21{,}55$) und Quecksilberjodid in Benzol ($P_E = 94{,}28$) gemessen. Jedoch sind die erhaltenen a-Werte (2,04 bzw. 3,35) und die entsprechenden Radien unseres Erachtens nicht zuverlässig. Man könnte das für den Fall des Aluminiumbromids auf Solvatbildung mit dem Schwefelkohlenstoff — die bekannt ist — zurückführen, für den des Quecksilberjodids darauf, daß es keine reine Atomverbindung mehr ist, was auch auf das Bromid in gewissem Grade zutreffen könnte. Vgl. Biltz und Klemm, Zeitschr. f. anorg. Chem. **152**, 267, u. zw. 293, 1926.

Tabelle II.

Substanz	Lösungsmittel	P_E in ccm³/Mol	a in Å
$HgCl_2$	Benzol	35,16	2,29
$HgBr_2$	„	55,30	2,60
BCl_3	Tetrachlorkohlenstoff	22,14	2,09
BBr_3	„	31,42	2,32
PCl_3	„	28,64	2,25
PCl_3	Dampf	25,97	2,17
PBr_3	Tetrachlorkohlenstoff	39,02	2,50
$AsCl_3$	„	30,24	2,28
$AsBr_3$	„	41,97	2,55
$SbCl_3$	Benzol	31,40	2,32
$SbBr_3$	Tetrachlorkohlenstoff	40,82	2,53
$SnCl_4$	„	38,91	2,49
H_2O	Dampf	3,72	1,14
H_2S	Gas	9,30	1,54
NH_3	„	2,76	1,03
PH_3	„	11,69	1,66
HCl	„	6,60	1,38
HBr	„	8,48	1,50
HJ	„	13,85	1,76

lehnung an V. M. Goldschmidt[1])

$$Cl = 1{,}07 \text{ Å}.$$

Daraus ergibt sich (in Klammern ist der beste Literaturradius beigefügt) als Radius für

Bor 1,02 (0,97),
Phosphor 1,18 (1,10),
Arsen 1,21 (1,26),
Antimon 1,25 (1,34).
Zinn 1,42 (1,45),
Quecksilber 1,22 (—).

2. Bromide. Der Bromradius 1,19 von V. M. Goldschmidt ist sicher zu klein — aus dem Kristallgitter des Tetrabromkohlenstoffs würde sich ein Wert von 1,43 Å (!) ergeben. Wir schlagen auf Grund unserer Messungen den Wert 1,31 vor und erhalten damit als Radius für

Bor 1,01,
Phosphor 1,19,
Arsen 1,24,
Antimon 1,32,
Quecksilber 1,29.

Die Übereinstimmung der Resultate untereinander und mit bekannten Werten darf als sehr gut bezeichnet werden (betreffs des Quecksilbers vgl. die Anm. auf der vorigen Seite).

3. Hydride. Aus dem PH_3 errechnet sich mit einem Phosphorradius von 1,18 der Radius des Wasserstoffatoms zu 0,48 Å (Literatur 0,46 Å). Damit ergibt sich als Radius für

Sauerstoff 0,66 (0,61),
Schwefel 1,06 (1,04),
Stickstoff 0,55 (0,55),

also wieder in vorzüglicher Übereinstimmung. Hingegen liegen die a-Werte der Halogenwasserstoffe zwischen den aus den Trägheitsmomenten spektroskopisch ermittelten [1,28; 1,42; 1,50(?)] und der Radiensumme. Wir möchten auf diese Diskrepanz und ihre mögliche Deutung hier nicht näher eingehen.

Wir haben ausdrücklich betont, daß unsere Formel nur auf Verbindungen mit endlichem Moment anwendbar ist. In der Tat ergeben sich aus den P_E von Tetrachlorkohlenstoff (26,77), Tetrabromkohlenstoff (40,45) und von Methan (Gas!) beträchtlich zu große a-Werte (2,20; 2,52 und 1,38 statt 1,84; 2,08 und 1,25). Überraschend ist es, daß sich aus den von uns in Tetrachlorkohlenstoff ermittelten P_E-Werten (30,54 und 43,23) von Siliziumtetrachlorid und Titantetrachlorid Abstände (2,30 und 2,57) und damit Radien der Zentralatome (1,23; 1,50) ergeben, die in bester Übereinstimmung stehen mit bekannten Werten (1,17 und 1,51). Eine einwandfreie theoretische Deutung vermögen wir für die letztere Tatsache nicht zu geben.

Die ausführliche Mitteilung und Diskussion unserer Ergebnisse sowie die Schilderung unserer experimentellen Methodik erfolgt an anderer Stelle (Zeitschrift für Physikalische Chemie).

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat unsere Untersuchung durch einen Arbeitskredit und durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (E.) unterstützt, wofür wir ihr zu ergebenem Dank verpflichtet sind.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. April 1931.)

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente; VII. Die Gesetze der Kristallochemie. Oslo 1926.

Synthetische Turbulenz.

Von E. G. Richardson und E. Tyler.

Auszug.

Um den Ursprung der Turbulenz in der Strömung einer zähen Flüssigkeit (Luft), (a) durch ein Rohr, und (b) an einem Hindernis vorbei, zu untersuchen, wurden Experimente ausgeführt, bei denen künstliche Turbulenz durch Schwingung in einfacher harmonischer Bewegung eines Teils der festen Grenze erzeugt wurde. Mittels Hitzdrahtinstrumenten wurden die Effekte auf die Luftströmung im Rohr und am Hindernis vorbei in bezug auf die zeitlichen Mittelwerte der Geschwindigkeiten und die Amplitude der Geschwindigkeitsschwankungen untersucht. Das Problem wird auch theoretisch behandelt. Ferner werden die Methoden besprochen, an den Anzeigen der Hitzdrahtinstrumente gewisse notwendige Korrekturen anzubringen.

1. Teil. Theorie.

Im Laufe der letzten Jahre sind eine Anzahl Untersuchungen[1]) ausgeführt worden, die sich mit der Erzeugung der Turbulenz durch Überlagerung einer Schwingung, veranlaßt durch Zähigkeitskräfte, auf eine laminare Strömung, beschäftigen. Die Schwingung nimmt die Form einer einfachen harmonischen Bewegung an (oder aber, im allgemeinen Falle, die Form einer Fourierschen Reihe) dargestellt durch Anfangsamplitude, multipliziert mit einem Faktor e^{-ax}. Diese Schwingung wird als eine Welle stromab fortgepflanzt. Die Strömung wird laminar oder turbulent, je nachdem a positiv oder negativ ist: das heißt, je nachdem die Schwingungen gedämpft oder angefacht werden. Erfolgt die Strömung in der Nähe einer festen Wand, so benutzt man im allgemeinen eine der folgenden Methoden, um die Grenzbedingungen zu befriedigen: entweder (1) nimmt man an, daß die Schwingung unendlich klein ist, oder aber (2) man überlagert dem System eine andere Schwingung, welche die normalen und tangentialen Kräfte an der Wand dauernd auf Null hält.

Prandtl[2]) hat sich in seiner bekannten Grenzschichttheorie für die erste Methode erklärt, in welcher angenommen wird, daß der Reibungseinfluß sich auf eine Schicht in der Umgebung des festen Körpers beschränkt. Diese Schicht ist diejenige, in welcher die Geschwindigkeit der Strömung auf diejenige der darübergelagerten Welle ansteigt. Was die Poiseuillesche Strömung in einem engen Kreisrohr anbetrifft, so weißt Prandtl darauf hin, daß bei einer niedrigen Reynoldsschen Zahl (R) die Dämpfung anhält, daß aber bei einer höheren Reynoldsschen Zahl die Amplitude einer gegebenen Störung während der Fortpflanzung zunehmen wird. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die relative Vergrößerung einer Störung durch den Faktor $\sqrt{\nu}$ bestimmt ($\nu = \mu/\varrho$ = kinematische Zähigkeit).

Schiller[3]) nahm die Prüfung in einer indirekten Weise vor. Er führte das bekannte Experiment über den Widerstand eines Rohrs bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten aus. Er nahm an, daß der Rohreinlauf eine gegebene Störung erzeugte, und bestimmte den Widerstand in verschiedenen Abschnitten des Rohres. Kurz zusammengefaßt, kommt er zum folgenden Resultat: Bei jedem R über 1160 gibt es eine gewisse Störung, die genügt, um Turbulenz zu erzeugen. Bei Zahlen unter 1160 aber kann keine Turbulenz erzeugt werden. Je größer R ist, desto kleiner ist die Störung, welche nötig ist, um Turbulenz zu verursachen.

Man muß sich klar machen, daß sich die erstgenannte Theorie nur auf unendlich kleine Störungen bezieht, daß jedoch die Störungen, welche erforderlich sind, um Turbulenz zu erzeugen, (ganz besonders wenn R einen mäßigen Wert hat) von endlicher Größe sind. Aus diesem Grunde haben verschiedene Mathematiker die zweite Methode angewandt. Diese Methode verursacht keinen kritischen Wert der Reynoldsschen Zahl, da dieser eine Funktion der Eigenschaft der Störung sein würde. Diese Methode ist auch ziemlich kompliziert, da die quadratischen Glieder in den Gleichungen zurückgehalten werden müssen.

Man muß $u = e^{-ax}\, e^{i(\beta t - kx)}$ setzen, wobei $k = \sqrt{\frac{\pi n}{\nu}}$ für Wellen einer Frequenz n, die sich in der Richtung des zunehmenden x mit einer Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k = 2\sqrt{\frac{\pi \nu}{n}}$ fortpflanzen.

Die Geschwindigkeitsamplitude wird indessen im Querschnitt nicht konstant sein. Betrachten wir in einem Kreisrohr, einen Flüssigkeitsring von der Länge δx, von der Weite δr, und dem Radius r, so wird die Gesamtkraft, die durch einen Druckanstieg $\delta p/\delta r$ hervorgerufen wird, auf die Länge des Kreisrohrs $\delta p \cdot 2\pi r\, \delta r$ sein. Die entgegenwirkenden Kräfte sind $i\beta\varrho \cdot 2\pi r\, \delta r\, \delta x$ verursacht durch Trägheit, und $\delta/\delta r\left[-2\pi r \delta x \mu \frac{\delta u}{\delta r}\right]\delta r$ verursacht durch Zähigkeit.

Die Bewegungsgleichung ist:

$$\nu\left(\frac{\delta^2 u}{\delta r^2} + \frac{1}{r}\frac{\delta u}{\delta r}\right) - \frac{\delta u}{\delta c} = C - \frac{1}{\varrho}\frac{\delta p}{\delta x} = C - \nu\frac{\delta^2 u}{\delta x^2},$$

also

$$\frac{\delta^2 u}{\delta r^2} + \frac{1}{r}\frac{\delta u}{\delta r} - \frac{i\beta}{\nu}u + (a + ik)^2 u = \frac{C}{\nu}.$$

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$u = -\frac{C}{\nu\varkappa^2}\left[1 - \frac{J_0(\varkappa r)}{J_0(\varkappa r_0)}\right] e^{-ax}\, e^{i(\beta t - kx)}, \quad (1)^4)$$

wo

$$\varkappa^2 = (a + ik)^2 - \frac{i\beta}{\nu} = (a^2 + k^2) + i\left(2ak - \frac{\beta}{\nu}\right).$$

Die Lösung der Fortpflanzung einer Störung in einem Kreisrohr ist somit durch diese Gleichung gegeben. Zu dieser Lösung muß dann

1) Siehe v. Kármáns Vortrag in den Abhand. Aachen **4**, 32, 1925.

2) Physik. Zeitschr. **23**, 19, 1922; Zeitschr. f. angew. Math. **1**, 432, 1921.

3) Zeitschr. f. angew. Math. **1**, 443, 1921.

1) Siehe auch Crandall, Vibrating Systems, p. 234, 1927, Richardson and Tyler, Phys. Soc. Proceedings **42**, 1, 1929 oder Sexl, Zeitschr. f. Phys. **61**, 349, 1930.

noch die laminare Geschwindigkeit, über welche die Störung gelagert wurde, hinzugefügt werden.

Der Faktor a stellt den Betrag dar, auf den die Störung durch Reibung beim Fortpflanzen reduziert worden ist. Das Glied in den rechtwinkligen Klammern weist darauf hin, daß die Geschwindigkeit vom Mittelpunkt zur Seite hin erst zu einem Maximalwert ansteigt, dann aber schnell an der Wand selbst auf Null abfällt. Der Abstand des Maximalwertes von der Wand wird durch ν/β festgesetzt. Überdies wird die Gleichung nicht beeinflußt, wenn sie mit $\sqrt{\frac{\nu l}{u}}$ multipliziert wird, wo l die Länge der Wand ist, an der die Flüssigkeit reibt. In dem Fall einer reinen, einfachen, harmonischen Bewegung, der Amplitude a und der Frequenz n ist, ist l proportional zu a und u zu $2\pi n a$.

$\sqrt{\frac{\nu}{n}}$, welches die Dimension einer Länge hat, bestimmt infolgedessen nicht nur die Tiefe, bis zu welcher eine Störung der Frequenz n von den Seiten zum Kern der Flüssigkeit durchdringt, sondern auch den Abstand der Achse, entlang derer die Amplitude auf einen gegebenen Bruchteil reduziert[2]) wird.

Andererseits können wir die Bewegung von der Prandtlschen Grenzschichttheorie betrachten. Wenn die Gleichung für die Bewegung längs der x-Achse (parallel zur Wand) in der Stokesschen Form angesetzt wird;

$$\frac{\delta u}{\delta t} = -\frac{1}{\varrho}\frac{\delta p}{\delta x} + \nu \frac{\delta^2 u}{\delta y^2}$$

finden wir nach Prandtl, daß die Achsenbewegung in der Grenzschicht von der Fortpflanzung der Störung quer dazu (in der Richtung zum Mittelpunkt des Rohrs) beeinflußt wird, und daß

$$u = -\frac{iC}{\beta}\left[1 - e^{-(1+i)\sqrt{\beta/2\nu}\cdot y}\right] e^{i\beta t} \qquad (2)$$

die Auflösung dieser Gleichung ist.

Infolge des Fortpflanzens der gedämpften Querwellen, die von den Gliedern in der Klammer in (2) dargestellt sind, haben die Gipfel die Tendenz, sich mit dem Fortpflanzen der Anfangsstörung dem Kreisrohr entlang zu nivellieren.

Im Laufe einiger Experimente über die von einer Stimmgabel angeregte Luftströmung in der Mündung eines Helmholtzschen Resonators, ermittelte einer von uns[1]), daß die Amplitude der Wechselgeschwindigkeit in der Nähe der Kante der Mündung größer war als im Mittelpunkt. Wir untersuchten diesen „Annulareffekt" noch weiter, indem wir einen lockeren Kolben an dem einen Ende eines offenen Kreisrohrs oszillieren ließen, und dann die Geschwindigkeitsverteilung in verschiedenen Querschnitten des Rohrs bis zur Mündung und jenseits von ihr untersuchten. Im Laufe der Diskussion dieses Vortrages vor der Physical Society of London wurde vorgeschlagen, daß es interessant sei, die Überlagerung der direkten über die wechselnde Strömung zu untersuchen. Da dies vielleicht zur Aufklärung des Ursprungs der Turbulenz dienen könnte, wurden Versuche unternommen, synthetische Turbulenz zu erzeugen, indem eine einfache harmonische Schwingung eines Teiles der festen Grenze erzeugt wurde, dessen Effekt auf die direkte Luftströmung an der Grenze untersucht wurde, (1) wenn die Grenze aus der Seite eines Kreisrohrs und (2) wenn die Grenze aus einem Hindernis in einem Windkanal besteht.

2. Teil. Experimente.

Resultate in Rohren.

Fig. 1 stellt den Apparat dar. Die oszillierende Strömung wurde von einem elektrischen Motor erzeugt, der einen lockeren Schieber hin und her bewegte. Dieser Schieber war an einer ziemlich

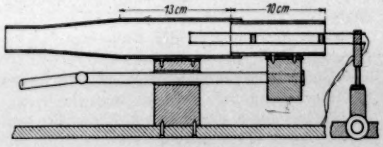

Fig. 1. Rohr-Apparat.

langen Kurbel befestigt, welche mit einem veränderlichen Ausschlag arbeiten konnte. Die Frequenz des Hin- und Herbewegens wurde stroboskopisch kontrolliert, indem eine Scheibe auf der Motorachse mit dem unterbrochenen Licht einer Neonlampe, welche mit 50 Perioden pro Sek. in Betrieb gesetzt war, erleuchtet wurde. Der Schieber bewegte sich hin und her, indem sich sein inneres Ende dicht an einem bestimmten Abschnitt des Rohres anschloß. Das Rohr war ferner mit einem Gebläse verbunden, das durch beständiges Einsaugen einen induzierten Luftstrom ins Rohr erzeugte. Dieser Luftstrom wurde auch stroboskopisch konstant erhalten.

Mit dieser Vorrichtung war es möglich, einen „Wechselstrom" (W. S.) zu erzeugen und diesen über den „Gleichstrom" (G. S.) zu leiten. Es

1) Richardson, Royal Society Proceedings 112 A, 536, 1926.

2) Richardson, Physical Society Proceedings 40, 206, 1928.

wurden zwei Rohre benutzt, deren quadratischer Querschnitt bzw. $2{,}3 \times 2{,}3$ cm und $4{,}8 \times 4{,}8$ cm war, während die Länge der Schieber bzw. 10 cm und 17 cm betrug.

Die Ergebnisse wurden nach zwei Richtungen analysiert:

1. In bezug auf die durchschnittliche Geschwindigkeitsverteilung,
2. In bezug auf die Verteilung der Geschwindigkeitsschwankung.

In beiden Fällen wurde ein Hitzdraht-Anemometer benutzt. Dieses bestand aus einem Nickeldraht von 0,005 cm Durchmesser, der ungefähr 1 cm lang, senkrecht auf das Ende einer langen Gabel montiert war, welche an einer Mikrometerschraube befestigt war (Fig. 1). Das Anemometer konnte infolgedessen in jeden Querschnitt des Rohres zwischen der Mündung und einer Stelle innerhalb des Rohres bewegt werden.

Zeitliche Mittelwerte der Geschwindigkeiten in Rohren bei W. S. und G. S.

Solange das Anemometer für durchschnittliche Geschwindigkeitsverteilung gebraucht wurde, wurde der Draht mit einem konstanten Heizstrom von 0,2 Amp. gespeist. Die Widerstandsänderung, die einer gegebenen durchschnittlichen Windstärke entspricht, wurde auf einer Kelvinschen Doppelbrücke gemessen. Die Eichkurve der Geschwindigkeit als Funktion des Widerstandes des Hitzdrahtes wurde gewonnen, indem der Draht in einen Windkanal gebracht wurde.

Wenn der Draht in der Nähe einer großen metallischen Oberfläche benutzt wird, ergibt sich ein Fehler in der Angabe der Geschwindigkeit, besonders wenn sich die Luft langsam bewegt, da Wärme durch die dazwischenliegende Luftschicht durch Wärmeleitung verloren geht. Eine Korrektur bei laminarer Geschwindigkeit war durch Angaben möglich, die in einem Vortrag[1]) gemacht worden waren. Ein Exemplar des Drahtes war hierbei um einen Messingzylinder von großem Durchmesser in ruhiger Luft und dicht an der Oberfläche geführt worden. Die scheinbare Geschwindigkeit der gewöhnlichen Eichkurve wird dann von dem Widerstand einer Anzahl Drahtgeschwindigkeiten interpoliert. Wenn diese scheinbare Geschwindigkeit dann mit der wahren Geschwindigkeit des Drahtes, welcher sich um den Zylinder herum in der Luft bewegt, in Übereinstimmung gebracht wird, so ergibt sich eine Korrekturkurve der scheinbaren für die wahre Geschwindigkeit.

Fig. 2 stellt eine solche Korrekturkurve für einen Nickeldaht von 0,005 cm und 0,2 Amp. dar. Die Resultate wurden benutzt, um die laminare Geschwindigkeit in der Nähe der Wand des Rohres in diesen Experimenten zu berichtigen; es wurde angenommen, daß der zeitliche

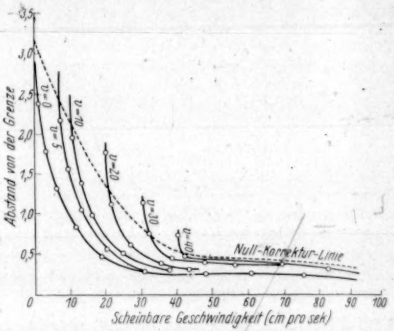

Fig. 2. Verhältnis der scheinbaren zur wahren Geschwindigkeit (v).

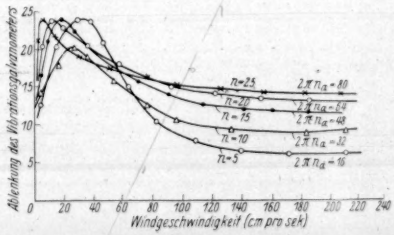

Fig. 3. Ablenkung des Galvanometers als Funktion der Geschwindigkeit bei verschiedener Frequenz.

Mittelwert der Geschwindigkeit, sei es mit W. S. oder mit G. S., einer laminaren Geschwindigkeit von gleichem Betrage ähnlich ist. Fig. 4, 5, 6 und 7 stellen Geschwindigkeitsverteilungen im kleineren Rohr dar, welche sich in verschiedenen Abständen von der Öffnung des gleitenden Teiles (bis zu einem Abstand von 5 cm innerhalb des festen Teils) ergibt, wenn ein W. S. auf einen konstanten G. S. geleitet wird: (Ausschlag = 2 cm).

Der W. S. (gleitender Teil allein, ohne Gebläse in Betrieb gesetzt) zeigt die charakteristischen Gipfel des „Annulareffekts". Der G. S. (Gebläse allein in Betrieb gesetzt) ergibt fast die Poiseuillesche Verteilung der Laminarströmung durch das Rohr.

Die Wirkung der Überlagerung des W. S. auf den G. S. indessen ist, daß die Durchschnittsgeschwindigkeitsverteilung sich als die charakteristische Verteilung der Turbulenzströmung er-

1) Piercy and Richardson, Aero Research Comm., R. u. M., Nr. 1224, 1929.

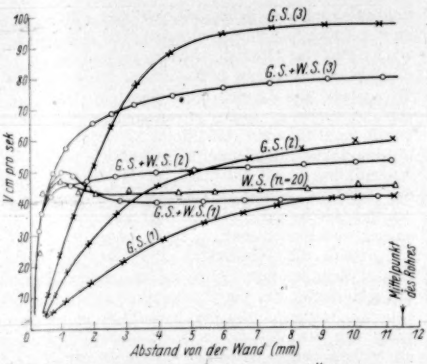

Fig. 4. Querschnitt 1 cm von der Öffnung.

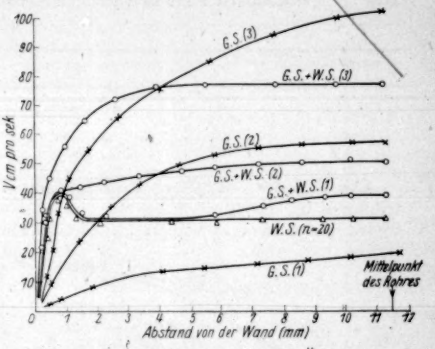

Fig. 5. Querschnitt 5 cm von der Öffnung.

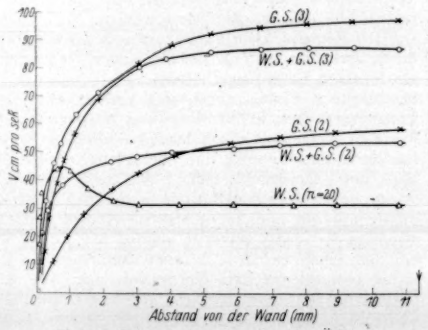

Fig. 6. Querschnitt 9 cm von der Öffnung.

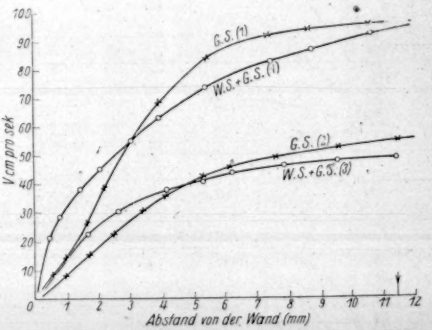

Fig. 7. Querschnitt 15 cm von der Öffnung. (Kein Effekt mit dem Schieber allein in Betrieb.)

gibt, und sich das v^2-Gesetz von Poiseuille langsam in das v^7-Gesetz von Prandtl umsetzt. Diese Wirkung beharrt im Inneren des Rohrs, selbst in Abschnitten jenseits des Einflusses des gleitenden Teils, wenn dieses sich in ruhiger Luft bewegt (Fig. 7).

Fig. 8 stellt den Effekt in einem gegebenen Querschnitt des Rohrs dar, wenn verschiedene W. S. über einen konstanten G. S. geleitet werden; auch werden hier Angaben gegeben, wenn sich der Schieber allein hin und her bewegt. Das Zunehmen der Durchschnittsgeschwindigkeit in der Nähe der Wand des Rohrs ist deutlich wahrnehmbar, wenn sich der Schieber allein hin und her bewegt, und man kann diesen Vorgang nach den obigen Resultaten mit einem schwingenden Kolben vergleichen. In dem theoretischen Teil wurde darauf hingewiesen, daß man erwarten kann, daß Δ, die Breite der Grenzschicht (d. h. der Abstand der Gipfelgeschwindigkeit von der Wand) proportional zu $n^{-1/4}$ ist.

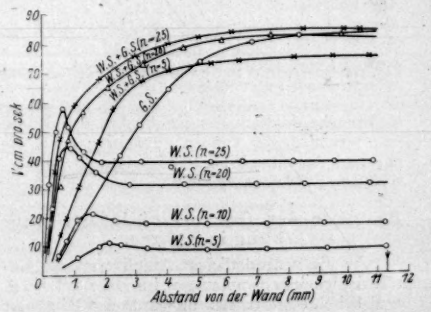

Fig. 8. Querschnitt 9 cm von der Öffnung.

Diese Proportionalität zeigt sich jetzt auch wie folgt.:

Gleitfrequenz n	Δ	Δ/n
5	0,210 cm	0,470
10	0,150 ,,	0,474
20	0,100 ,,	0,447
25	0,083 ,,	0,415

Fig. 9 und 10 stellen Geschwindigkeitsverteilungen im größeren Rohr dar, wobei die Gleitfrequenz bzw. 10 und 20 ist. Die Kurven

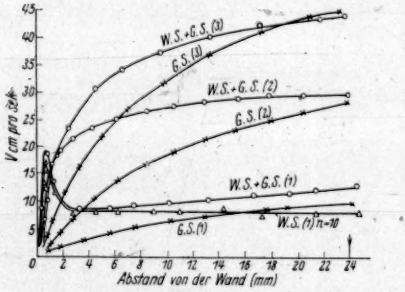

Fig. 9. Querschnitt 10 cm von der Öffnung (breiteres Rohr).

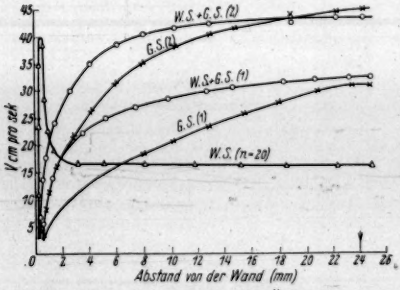

Fig. 10. Querschnitt 10 cm von der Öffnung (breiteres Rohr).

stellen sehr deutlich den Effekt dar, den Rohre von verschiedenen Größen aufweisen; auch wie ein und derselbe W. S. Gleichströme von verschiedenen Stärken abändert.

Resultate der Geschwindigkeitsschwankung in Rohren.

Um die veränderlichen Amplituden der Geschwindigkeitsschwankungen im Rohr bei W. S. und bei G. S. festzustellen, wurde der Hitzdraht durch einen Transformator mit einem Vibrationsgalvanometer gekoppelt, welches mit resonanter Frequenz zum gleitenden Teil eingestellt war. Die Geschwindigkeitsschwankungen erzeugten somit einen periodischen Wechsel im Widerstand des Drahtes mit einer entsprechenden Ablenkung der Galvanometersaite. Es wurde angenommen daß diese Ablenkung proportional zur Amplitude der Geschwindigkeitsschwankungen sei. Da nun die Wärmeverluste des Drahtes infolge erzwungener Konvektion von der Geschwindigkeit des Luftstromes, in dem er sich befindet, abhängig sind, ist es denkbar, daß, wenn die Windstärke klein ist und der Draht dicht an der Innenseite des Rohrs liegt, die Ablenkung des Galvanometers bei einer gegebenen Amplitude der Geschwindigkeitsschwankung von dem Mittelwert der Geschwindigkeit, um welche herum diese Schwankung stattfindet, beeinflußt wird. Die beobachteten Ablenkungen des Galvanometers müssen dann auf die normalen Ablenkungen korrigiert werden.

Um diese Effekte zu prüfen, wurde der Hitzdraht senkrecht auf eine Gabel montiert, welche am hinteren Ende einer hölzernen, mit Messing beschlagenen Platte angebracht wurde. Diese Platte wurde dann in der Mitte eines Windkanals, in einem Winkel von 5^0 mit der Achse des Kanals, montiert. Am hinteren Ende der Platte, an der Seite des Unterdrucks, befand sich die Kolbenstange einer kleinen elektrisch betriebenen Maschine mit hin und her gehendem Kolben, auf welchem die Gabel befestigt wurde. Der Draht an der Überdruckseite befand sich ungefähr 10 cm entfernt vor dem Vorderende der Platte (welche an der Unterdruckseite abgekantet war), und sein Abstand von der Messingfläche konnte mit einer Mikrometerschraube eingestellt werden. Durch Einstellen des Kolbenausschlages und der Geschwindigkeit des Motors war es möglich, die Amplitude und Frequenz der beinahe einfachen, harmonischen Bewegung des Drahtes, senkrecht zu dessen Länge und parallel zur Oberfläche gerichtet, zu regulieren. Der Ausschlag wurde durch ein Mikroskop beobachtet, und die Geschwindigkeit des Motors wurde stroboskopisch kontrolliert.

Um Luftströmungen durch die beiden Spalten, durch welche die Zinken der Gabel bis zur anderen Seite der Platte verliefen, zu vermeiden, konnte dieser Teil des Apparates luftdicht abgeschlossen werden. Die Platte wurde absichtlich in einem kleinen Winkel zur Strömung montiert und der Hitzdraht auch ungefähr 10 cm vom Vorderende entfernt gehalten, weil es von früheren Experimenten her bekannt war, daß in dieser Lage nur geringe oder gar keine Windschwingungen, welche von Wirbeln im Kanal oder durch Reibung an der Platte erzeugt

werden könnten, auftreten. Um dies zu prüfen, wurde die Ablenkung der Galvanometersaite beobachtet, wenn der Draht bei verschiedenen Windstärken stationär gehalten wurde. Diese geringe Ablenkung wurde dann von den nachfolgenden Ablesungen, wenn die Maschine in Betrieb war, abgezogen.

Zunächst wurden bei größtmöglichem Abstand des Hitzdrahtes (2 cm von der Messingfläche entfernt) die Ablenkungen des Galvanometers für verschiedene konstante Werte der Frequenz n und Schwingungsamplitude a (= 2,86 mm) bei verschiedenen (konstanten) Windgeschwindigkeiten bestimmt. Fig. 3 stellt die Ergebnisse dar. Mit steigender Windstärke steigen auch zuerst die Ablenkungen, fallen dann aber ab, und erreichen einen mehr oder minder konstanten Wert in der Nähe von 120 cm/sec.

Was den Einfluß der Nähe der Seiten auf die schwingende Saite betrifft, so wurde festgestellt, daß die Ablenkung dieselbe war wie diejenige, welche die Schwingung in einem Wind der der

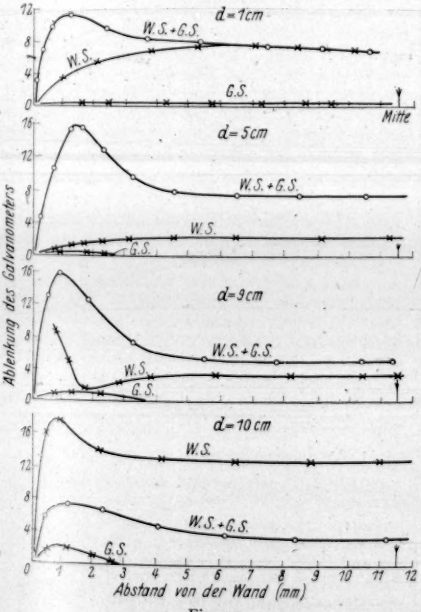

Fig. 11.

scheinbaren Durchschnittsgeschwindigkeit (entsprechend der konstanten Widerstandsmessung) gleich ist, erzeugen würde, anstatt der wahren Geschwindigkeit am selben Ort. Die Kurve in Fig. 3 wurde benutzt, um die Geschwindigkeitsschwankungen zu berichtigen.

Fig. 11 und 12 stellen die Effekte der Geschwindigkeitsschwankungen in verschiedenen

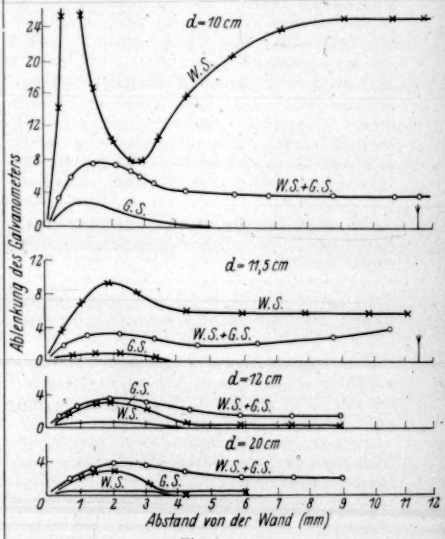

Fig. 12.

Querschnitten des Rohrs dar. Es ist bemerkenswert, daß die Störung die Neigung hat, sich zum Mittelpunkt des Rohres hin auszubreiten, wenn sie dem Rohr entlang geleitet wird. In der Tat, 15 cm von der Öffnung ist der Gipfel, welcher von der Schwankung an der Mündung veranlaßt wird, schon beinahe verschwunden, und die Störung ist durch den Querschnitt nivelliert worden. Es muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß eine ähnliche Störung (deren Frequenz jedoch willkürlich ist) im G. S. erzeugt wird, wenn das Gebläse allein in Betrieb ist, anscheinend von einer natürlichen Turbulenz verursacht, die durch eine gewisse Reibung entlang der Rohrwand erzeugt wird.

Die eigenartige Eigenschaft der Resultate, die im 10,5 cm von der Öffnung entfernten Querschnitte erhalten wurden, deuteten auf das mögliche Vorhandensein von Wirbeln hin. Um dies zu bestätigen, wurden die Seiten eines Hilfsrohrs aus Glas gemacht, durch welches ein horizontaler Lichtstrahl aus einer Bogenlampe gerichtet wurde. Mittels Rauch, der durch das Glasrohr geblasen wurde, konnten die Wirbel klar gesehen

werden. Das Vorhandensein dieser Wirbel wurde schon bemerkt, wenn der gleitende Teil allein in Betrieb war, weil ihre Lage immer dieselbe war; bei Anwendung des G. S. wurden ihre Mittelpunkte im Rohr eben jenseits des Endes des gleitenden Teils stromab versetzt. Es konnte eine ganz bestimmte Gleitfrequenz beobachtet werden, bei welcher diese Wirbel bei G. S. gebildet wurden.

Jenseits des gleitenden Teils, ganz innerhalb des Rohres verläuft der Effekt ähnlich wie der im Hauptteil des gleitenden Teils, aber viel mehr gedämpft. Wenn der gleitende Teil allein in Betrieb ist, so wird der W. S.-Effekt 5 cm jenseits des inneren Endes des gleitenden Teils gänzlich ausgelöscht.

In allen Messungen der Durchschnittsgeschwindigkeit wurde diese Region der Stationärwirbel vermieden.

Ergebnisse für Modelle in einem Windkanal, mit und ohne künstliche Turbulenz.

Zur Erzeugung der künstlichen Turbulenz wurden zwei Methoden in Anwendung gebracht. Im ersten Fall wurde eine Stromlinienstrebe, im zweiten Fall ein kreisförmiger Zylinder benutzt.

In der ersten Methode wurde eine Stromlinienstrebe von 5, 3 cm Maximalweite und 21 cm Länge senkrecht und durch die Achse eines Windkanals montiert. An der Vorderseite der Strebe, senkrecht auf das Ende eines verlängerten Stabes montiert und mit dem Anker eines Elektromagneten verbunden, befand sich ein senkrechter Streifen Pappe (18 × 1, 8 × 0,1 cm), der als Vibrator die Turbulenz erzeugte. Dieser Vibrator, welcher so dicht wie möglich an die Oberfläche herangebracht wurde, wurde mit einer Frequenz von 11,5 Umdrehungen pro Sekunde und einer konstanten Amplitude von 0,9 cm in Betrieb gesetzt. Mit einer solchen, den Vibratorstreifen tragenden Anordnung wurden Störungen, die durch von Elektromagneten und dessen Einfassung veranlaßte Wirbel verursacht sein könnten, sorgfältig vermieden. Die Transversalbewegungen fanden infolgedessen in gutem Abstand über diesen Teil des Apparates statt.

In der zweiten Methode wurde Turbulenz erzeugt, indem ein Zylinder (1 Zoll Durchmesser, senkrecht montiert) um seine Achse herum, am Ende eines Kolbens, der mit dem Arm eines Motors verbunden war, oszilliert wurde. Frequenz (25 pro Sek.) und Amplitude (0,38 mm) des Motors waren konstant. In beiden Fällen wurden Untersuchungen mit dem Hitzdrahtanemometer vorgenommen (1) betreffs der Durchschnittsgeschwindigkeit und (2) betreffs der Geschwindigkeitsschwankung um die Modelle, mit und ohne über die Kanalströmung gelagerte Turbulenz. Die Transversalbewegungen wurden senkrecht zur Oberfläche und in verschiedenen Positionen vorgenommen, bis das ganze Modell gründlich untersucht worden war. Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsschwankung wurden den üblichen Korrekturen unterworfen.

Fig. 13 stellt den Effekt der durch den Vibrator erzeugten Störung auf die Verteilung

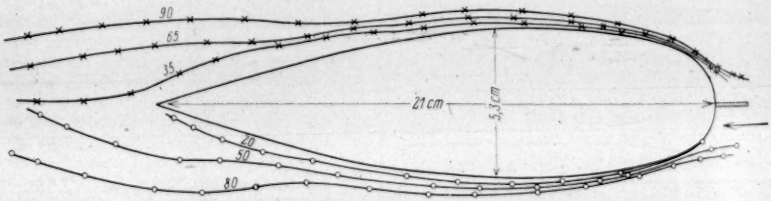

Fig. 13. Linien konstanter Durchschnittsgeschwindigkeiten: oben ohne Vibrator; unten mit Vibrator.

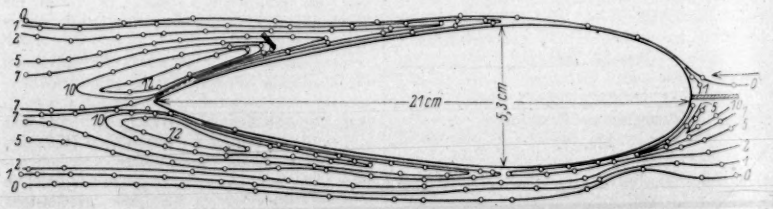

Fig. 14. Linien konstanter Geschwindigkeitsschwankungen: oben ohne Vibrator; unten mit Vibrator.

der Durchschnittsgeschwindigkeit dar, Fig. 14 den Effekt auf die Geschwindigkeitsschwankungen (gemäß Galvanometerablenkung). Fig. 15 stellt die Verteilung der durch Galvanometerablenkung um einen Zylinder herum gemessenen Geschwindigkeitsschwankungen dar, die von einer geringen Schwingung um die Achse herum veranlaßt werden. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Turbulenz am hinteren Ende des Modells durch die künstliche Störung in der Nähe des vorderen Staupunktes verstärkt wird.

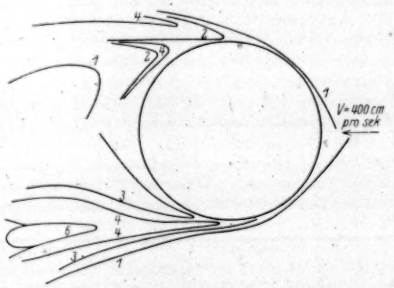

Fig. 15. Linien konstanter Geschwindigkeitsschwankungen (obere Hälfte: — ohne, untere Hälfte: — mit Oszillation des Zylinders).

Da natürliche Turbulenz schon früher mit ähnlichen Methoden[1]) in ähnlichen Modellen in einem Windkanal beobachtet worden ist (trotz einer vorsichtig abgerundeten und polierten Oberfläche, deuten die Untersuchungen scheinbar an, daß eine gewisse Durchwirbelung des Kielwassers solcher Modelle bei mäßigen Reynoldsschen Zahlen durch Schwankungen, die durch die Grenzschicht vom vorderen Staupunkt hereingebracht werden, veranlaßt wird. Der Vibrator in den gegenwärtigen Untersuchungen ist nur dazu bestimmt, einen natürlichen Effekt zu akzentuieren, d. h. den Effekt bei einer niedrigen Reynoldsschen Zahl deutlicher zu machen.

Übersicht und Schluß.

In dieser Arbeit werden eine Anzahl Untersuchungen dargestellt, deren Ziel ist, einen Versuch zu machen, den Ursprung der Turbulenz aufzuklären. In der ersten Versuchsreihe wird eine endliche, einfache, harmonische Störung über eine direkte Luftströmung in einem Rohr gelagert, indem ein Teil der Wand hin und her bewegt wird. Die so erzeugten Störungsgipfel werden am Ende entweder gedämpft (Fig. 11 und 12), oder breiten sich über den ganzen Querschnitt des Rohres aus. Die Durchschnittsgeschwindigkeit indessen wird durch diesen Effekt nicht verringert, da die Störungsgipfel die durchschnittliche Geschwindigkeitsverteilung nur insofern ändern, daß eine charakteristische Laminarströmung in eine charakteristische Turbulenzströmung umgewandelt wird.

In der zweiten Untersuchungsreihe wird eine künstliche, einfache, harmonische Störung am vorderen Staupunkt eines Modells erzeugt, die die Wirbel im Kielwasser vermehrt. Es scheint infolgedessen, daß im allgemeinen Turbulenz von einer endlichen Schwingung, die über eine bis dahin laminare Strömung gelagert wird, angeregt wird.

(Eingegangen 8. April 1931.)

[1]) Piercy und Richardson, Phil. Mag. **9**, 1038, 1930.

Temperatur im Lichtbogen.

Von L. S. Ornstein.

In einer Arbeit[1]), die in 1928 in der Zeitschrift für Physik erschien, hat Verfasser zusammen mit W. R. van Wyk zum erstenmal die Intensitätsmessung im Bandenspektrum benutzt, um Temperaturbestimmung in Entladungen vorzunehmen. Dabei wurde versucht, ob die Intensitätsverteilung in den negativen Stickstoffbanden durch eine Boltzmann-Verteilung des Ausgangsniveaus zu beschreiben ist; die Experimente zeigten, daß dies mit großer Genauigkeit der Fall ist, wobei sich herausstellte, daß die Temperatur des Gases im benutzten Rohr (Hohlkathodenrohr) maßgebend ist. In späteren Untersuchungen hat van Wyk[2]) bei Druckvariation in einem Bereich von 0,003—30 mm *Hg* dieselben Banden untersucht und das gleiche Resultat erhalten. In einer im Utrechter Institut ausgeführten Arbeit hat A. Lindh[3]) die gleichen Banden mit Elektronenstoß untersucht und bei Anregung mit Elektronen bestimmter Geschwindigkeit genau das gleiche Resultat erhalten, daß das Rotationsniveau eine Boltzmann-Verteilung zeigt, wobei die wahre Temperatur des Gases maßgebend ist. Auch die Messungen von

1) L. S. Ornstein und W. R. van Wyk, Untersuchung über das negative Stickstoffbandenspektrum. Zeitschr. f. Phys. **49**, 315, 1928.

2) W. R. van Wyk, Intensity measurements in the Nitrogenbandspectrum Proc. Amsterdam Vol. XXXII, p. 1243, 1929.

3) A. E. Lindh, Untersuchungen über die negative Stickstoffbande 3914 Å mit Elektronenstoß. Zeitschr. f. Phys. **67**, 67, 1931.

A. Elliott[1]) im Boltzmann-Bandenspektrum bei Anregung mit aktivem Stickstoff ergaben für die aus den Rotationsbanden bestimmte Temperatur ein ähnliches Resultat, eine mit der Temperatur des aktiven Stickstoffs übereinstimmende, ziemlich niedrige „Boltzmann-Temperatur" des Rotationsniveaus. Ornstein und Brinkman[2]) haben die Verteilung der Moleküle über die Oszillationsniveaus untersucht für die $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Banden des Zyans. Es wurde die Intensität der Bandenköpfe gemessen und dann die durch ν^4 geteilten Intensitäten zusammengezählt, die von den sukzessiven 0, 1, 2, 3-Oszillationsniveaus ausgehen. Diese Summe wurde dann wieder logarithmisch abgetragen gegen die Oszillationsenergie des betreffenden Niveaus und in dieser Weise wurde eine gerade Linie erhalten, deren Neigung ein Maß für die „Boltzmann-Temperatur" ist, die auch in diesem Falle existiert. Die Boltzmann-Temperatur, die man aus den Oszillationsenergien erhält, stimmt gut überein mit derjenigen, welche aus den Rotationsbanden abgeleitet wird. Dies zeigt nochmals, daß dieser Temperatur eine reale Bedeutung zukommt, und es liegt nahe, wo in Entladungsröhren die wirkliche Gastemperatur eine Rolle spielt, anzunehmen, daß die Boltzmann-Temperatur gleich derjenigen des Gases im Bogen ist.

Weitere Untersuchungen über die Rotationsbanden zeigen, daß die Rotationsbandentemperatur unabhängig ist von der Stromstärke und Bogenlänge[3]).

Eine weitere Untersuchung in dieser Richtung wurde von L. S. Ornstein zusammen mit S. Sambursky[4]) gemacht über Multiplettintensitäten im Lichtbogen. Dabei wurde ein Multiplett mit großer j-Aufspaltung gewählt, da dann die Korrektion des Boltzmann-Faktors groß werden kann. Es wurde dazu das Bogenspektrum des Goldes gewählt. Der Term 2^2P ($\nu\nu = 3815$) ist in Emission Ausgangsniveau für die Übergänge $1^2S - 2^2P$ (λ 2676 und 2428 Å) und $^2D^+ - 2^2P$ (λ 6278, 5064, 3122 Å); die nach der Summenregel zu erwartenden Intensitätsverhältnisse sind 2 : 1 für $1^2S_{1/2} - 2\,{}^2P_{1/2} : 1\,{}^2S_{1/2} - 2\,{}^2P_{3/2}$ und 5 : 1 für $2\,D^+_{3/2} - 2\,{}^2P_{1/2} : 2\,{}^2D^+_{3/2} - 2\,{}^2P_{3/2}$ (wegen der großen Aufspaltung des metastabilen $^2D^+$-Terms wurde die Linie $^2D^+_{1/2} - 2\,{}^2P_{1/2}$ nicht gemessen).

Die Annahme einer Boltzmann-Verteilung wäre also hier bestätigt, wenn im ersten Falle das Intensitätsverhältnis ohne Anbringung der „Boltzmann-Korrektion" zu klein, im zweiten Falle zu groß ausfallen würde. In der Tat liefert das Experiment 0,6 : 1 und 0,85 : 1 für das erste und für das zweite 13 : 1.

Für die verschiedenen Aufnahmen wurden benutzt *Cu-Au*-Legierungen mit 2 Proz. *Au* und durchbohrte Kohlestäbe, die mit $AuCl_3$. *C* im Mischungsverhältnis 1 : 100 bis 1 : 10000 gefüllt waren; störende Bandenlinien verhinderten weiteres Heruntergehen mit der Konzentration, so daß eine asymptotische Annäherung an einen maximalen Grenzwert des Verhältnisses nicht beobachtet werden konnte.

Die Resonanzlinien sind sicher noch umgekehrt, durch einen Vergleich mit den Silberresonanzlinien unter ähnlichen Umständen war für den betrachteten Fall etwa 1,8 : 1 zu erwarten, woraus eine Boltzmann-Temperatur 6200 bis 7000° *K* aus das $P - S$ Multiplett folgt. Für $^2D^+_{3/2} - 2\,{}^2P$ sind die experimentellen Resultate viel sicherer. Dagegen ist hier die Aufspaltung nicht mehr klein im Vergleich zu der Übergangsfrequenz, wodurch eine ν^4-Korrektion 2,6 notwendig ist. Gebraucht man diese, so erhält man eine Bogentemperatur von 5600° *K*; durch Kombination der Resultate, wobei die größere Genauigkeit der letzteren in Betracht zu ziehen ist, erhält man eine Temperatur von etwa 6000° *K*[1])

Eine weitere Prüfung der Boltzmann-Verteilung wurde mit einem Wasserstoffbogen angestellt[2]). Es wurde hierzu ein Langmuir-Bogen benutzt, wobei Wasserstoff ausströmt zwischen zwei Wolframelektroden. Es wird hier zwischen einem Bogen gezogen. Man bekommt dann eine sehr intensive Lichtquelle, die das Balmerspektrum stark aussendet; das Viellinienspektrum fehlt ganz, wohl tritt aber im Ultravioletten ein Kontinuum auf; wenn der Gasstrom stark gewählt wird, wodurch die Temperatur entsprechend niedriger wird, fehlen auch Wo-Linien vollständig.

Wie bekannt, tritt an den heißen Wolframelektroden Dissoziation des molekularen Wasserstoffes zu atomaren auf, wovon technisch bei

1) A. Elliott, Bestimmung des Isotopenverhältnis durch Intensitätsmessungen im Bormonoxydspektrum. Zeitschr. f. Phys. **67**, 75, 1931.

2) L. S. Ornstein and H. Brinkman, Temperature determination from Bandspectra I. Vibrational energy distribution and vibrational transition probabilities in the Cyanogen bandsystem. Proc. Amsterdam Vol. XXXIV, 33, 1931.

3) Proc. Amsterdam XXXIV, 498, 1931.

4) L. S. Ornstein und S. Sambursky, Multiplettintensität und Bogentemperatur. Proceedings Amsterdam Vol. XXXIV, 339, 1931.

1) Da in einem *Cu-CuAu*-Bogen diese hohen Temperaturen gefunden werden, ist es klar — da die kleine *Au*-Beimischung unwesentlich ist — daß die weiter unten genannte Bogentheorie von Compton Sleepian auch für *Cu*-Bogen gilt und daß den Betrachtungen von Nottingham hier wohl keine physikalische Bedeutung beizumessen ist.

2) Vgl. L. S. Ornstein, Miss Eymers and J. Wouda, Proc. Amsterdam XXXIV, 1931.

Erzeugung von Wellen Gebrauch gemacht wird. Es ist vielleicht interessant zu bemerken, daß wir ähnliche Erscheinungen auch bei Benutzung von Kohleelektroden gefunden haben.

Es liegt hier die Möglichkeit vor, die Temperaturanregung für ein Atomspektrum zu prüfen, da die Quantenmechanik gestattet, die Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten A multipliziert mit dem statistischen Gewichte g zu berechnen.

Die Intensität ist proportional zu Ag der betreffenden Linien und zu dem Boltzmann-Faktor $e^{-\varepsilon/kT}$, wo ε die Energie des betreffenden Niveaus ist. Trägt man nun $\log \frac{I}{\delta^4 Ag}$ ab gegen ε, so wird eine gerade Linie erhalten werden, wenn unser Ansatz der Boltzmann-Verteilung auch hier gilt. Die Neigung der Geraden gibt die Temperatur. Durch Messung von H_α, H_β, H_γ, H_δ, H_ε, H_ζ wurden in verschiedenen Fällen Temperaturen von 4000^0—$6000^0\,K$ erhalten.

Ich möchte noch auf zwei Sachen hinweisen. Bei der Prüfung der Schrödingerschen Theorie aus der Feinstruktur von H_α, H_β, H_λ haben sich Abweichungen ergeben[1]), die als spezifische Anregung der p-Niveaus in der Entladung gedeutet werden können. Derartige Abweichungen fanden auch Ornstein und Burger bei der Intensitätsvergleichung von H_β/H_α. Die Messungen in der Balmerreihe sind bis jetzt wohl nicht genügend genau, um derartige Abweichungen hervortreten zu lassen; sie sind aber auch wohl nicht wahrscheinlich bei dem hohen Druck (etwa 1 Atmosphäre), wo zu erwarten ist, daß die Verteilung der Atome über das Feinstrukturniveau nach den statistischen Gewichten stattfinden wird.

Weiter könnte man bei dem hohen Druck des atomaren Wasserstoffs an Selbstabsorption denken. Nun ist diese Selbstabsorption darum schon unwahrscheinlich, weil der Abfall in der Balmerserie dadurch gerade in dem entgegengesetzten Sinn, wie wir sie fanden, geändert sein würde; außerdem gibt es noch einen anderen Grund. Die Balmerlinien zeigen eine mit der Nummer wachsende Verbreiterung. Die Breite für H_α ist etwa 20 Å, es ist diese Verbreiterung dem Starkeffekt zuzuschreiben. Aber gerade wegen dieser Verbreiterung ist die Absorption viel weniger stark, da die Konzentration der unteren Zustände dadurch verringert ist. In einer Aufnahme mit Infra-Red-Platten von Kodak wurde auch die 5. Linie der Paschenserie gefunden. Man kann also die Versuche mit dem Wasserstoffbogen als eine sehr kräftige Bestätigung der Anwendbarkeit des Boltzmannschen Prinzips auf eine Bogenentladung betrachten. Vorläufige Messungen der Infrarotemission mit Hilfe von Monochromator, Thermosäule und Relaisgalvanometer haben dies weiter bestätigt. Wir fanden eine sehr starke Emission in der Gegend der infraroten Wasserbanden. Für die Wellenlänge dieser Banden wird die dicke Schicht des Bogens ganz gewiß undurchlässig sein und also wird das Gas des Bogens in ihrer Gegend schwarze Strahlung von der hohen Temperatur des Bogens zeigen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden wir noch anstellen.

Nachdem wir also die Realität der hohen Temperatur sichergestellt glauben, hatte es Zweck, an weitere Folgerungen zu denken. Nun hatte sich schon herausgestellt, daß in einen Kohlebogen mit einem Aluminiumsalz die Temperatur der *CN*- und *AlO*-Banden verschieden ist ($\pm 6000^0\,K$ und $\pm 3000^0\,K$). Es lag nahe dies der Tatsache zuzuschreiben, daß diese Banden an verschiedene Stellen emittiert wurden. Um dies zu prüfen, wurde ein Lichtbogen horizontal auf den vertikalen Spalt eines stigmatischen Spektrographen[1]) abgebildet. In diesem Falle gibt das erhaltene Spektrogramm ein Bild der Lichtemission in den verschiedenen Schichten des Bogens. Zwar ist wegen der endlichen Dicke des Bogens auch in diesem Fall in einem Punkt der Spektrallinie noch ein Gemisch von Strahlung vorhanden, das von verschiedenen Schichten herrührt, aber das erhaltene Bild ist doch schon viel übersichtlicher als dasjenige, was man erlangt, wenn der Bogen parallel zur Spalte steht. Die quantitative Interpretation der Spektren ist ohne weiteres möglich; es zeigt sich, wie die Abbildungen zeigen, schon qualitativ eine Reihe von Erscheinungen, die genau in Übereinstimmung mit der Erwartung sind. Es wurde ein Bogen untersucht, dessen eine Kohle gebohrt und mit *Sr*-Salz, gemischt mit Kohle gefüllt war, und dessen andere ungefüllt blieb.

Es wurden nun erhalten Linien von Sr Sr^+, Ca Ca^+, Ba Ba^+, Na und ferner Zyan und *Sr*-Banden. Der mittlere Teil des Photogramms wird hauptsächlich im Kern des Bogens emittiert. Hier findet man die *CN*-Banden (Temperatur etwa 6000^0) und weiter die Ca^+, Sr^+ und Ba^+-Resonanzlinien und von Sr^+ auch Nebenserienlinien; *CN*-Banden und Funkenlinien fehlen im Bilde des Saums oder sind hier bedeutend schwächer. Dagegen findet man im Bilde des Saums die *Ca*-, *Sr*-, *Na*-Bogenlinien und die *Sr*-Banden, die im Kernbilde fehlen oder relativ sehr schwach anwesend sind.

1) Vgl. Arbeiten von L. S. Ornstein und J. Snoek, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1928; **50**, 1929; **52**, 1929.

1) Es wurde entweder ein Prismenspektrograph oder ein Gitter in stigmatischer Aufstellung gebraucht.

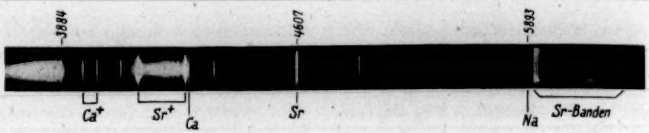

Fig. 1.

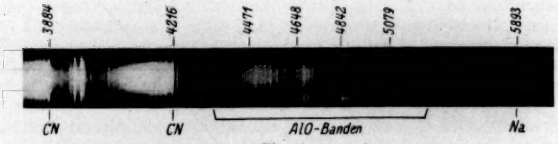

Fig. 2.

Fig. 3.

Im zweiten Bilde findet man für einen Bogen, wo ein *CAl*-Stab einer Kohle gegenübersteht, die *AlO*-Banden im Saum, die *Al*-Linien die Zyanbanden, und die *Ca*[1])-Banden im Kern.

Vielleicht noch interessanter ist die dritte Abbildung, wo eine Aufnahme des Kathodenlichtes eines großen Scheinwerfers dargestellt ist. In diesem Bilde fällt es auf, daß die Ca^+-Resonanzlinien verstärkt im Bogensaum gefunden werden, während im Kern Linien des Ca^{++} erkennbar sind.

All diese Erscheinungen kann man nun verstehen, wenn man annimmt, daß im Lichtbogengas sehr hohe Temperaturen auftreten, höhere im Kern, niedrigere im Bogensaum. Dann wird man die Theorie der Dissoziation und der Ionisation, wie sie durch Saha entwickelt und wie sie in der Astrophysik vielfach angewandt ist, auf den Bogen anwenden. Für die Anwesenheit von bestimmten Zuständen im Bogen und im Saum ist nach dieser Auffassung die Dissoziations- oder die Ionisierungsarbeit maßgebend. Die beobachtete Verteilung stimmt nun damit vollständig überein. Die Tatsache, daß Ca^+-Linien beim gewöhnlichen Kohlebogen nur im Kern emittiert werden und Bogenlinien dort verdrängt sind, bedeutet, daß im Bogenkern eine sehr starke Ionisation des *Ca*-Atoms auftritt, gerade wie in der Sonne (wo schon bei der dort herrschenden niedrigeren Temperatur Ca^+ das *Ca* überwiegt). Die Anwesenheit der *CN*-Banden im Kern des Bogens versteht man, wenn man bedenkt, daß es hier eine endotherme Verbindung gibt, während die Träger der *Sr*- und *AlO*-Banden, die im Bogensaum überwiegen, als exotherme Verbindungen nur bei niedrigen Temperaturen beständig sind und also im Kern dissoziiert werden.

Compton und Sleepian haben durch den Saha-Effekt den Mechanismus des Lichtbogens zu erklären versucht, sie brauchten dafür Temperaturen von der Größenordnung, wie sie jetzt aus den Banden hergeleitet worden sind. Man kann also die skizzierten Versuche als eine spektroskopische Bestätigung der von den genannten Autoren gegebenen Theorie des Lichtbogens ansehen. Weitere quantitative Intensitätsmessungen über Lichtbogen unter verschiedenen Umständen sind im Gange. Diese Messungen kombiniert mit theoretischen Betrachtungen, wie sie in der Astrophysik jetzt üblich sind, können uns ein detailliertes Bild der Verteilung der verschiedenen Energiezustände der Atome und Moleküle im Bogen geben. Weiter wird es möglich sein durch Wahl von geeigneten Mischungen im Bogen die Temperatur von Ort zu Ort zu bestimmen und aus der Konzentration der verschiedenen Zustände die Dissoziationsarbeit von Verbindungen, die nicht isolierbar sind, herzuleiten. Die verschiedenen Niveaus der Atome und Moleküle sind an durch die Anregungsspannung gegebenen Stellen vorhanden; es ist dadurch möglich, die Absorption von angeregten Zuständen quantitativ zu untersuchen. Kombiniert mit absoluter Intensitätsmessung kann ferner die Lebensdauer von angeregten Zuständen bestimmt werden, da ihre Anzahl aus der Boltzmann-Verteilung hergeleitet werden kann. Wie die hohen Temperaturen erreicht und unterhalten werden, ist ein Problem, das jetzt anzugreifen ist, wobei eine Reihe Experimente die Realität der „Boltzmann-Temperatur" gezeigt haben.

Utrecht, Mai 1931.

(Eingegangen 23. Mai 1931.)

1) Einige Bandengruppen von $Ca\,C_2$ und *AlO* fallen übereinander, es ist dort ein dunkler Raum zwischen den ersteren (Kern) und zweiten (Saum) vorhanden.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.